

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin"

PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELETRÔNICAS DE NANOFIOS DE COBRE E OURO

Edgard Pacheco Moreira Amorim
Orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da
Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de Doutor em Ciências.

*ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE
À REDIÇÃO FINAL DA
TESE DE DOUTORAMENTO
DEFENDIDA PELO ALUNO
EDGARD P.M. AMORIM
E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA
EM 31/05/2010.*



Campinas - SP, 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Am68p Amorim, Edgard Pacheco Moreira
Propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de
cobre e ouro / Edgard Pacheco Moreira Amorim .--
Campinas, SP : [s.n.], 2010.

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

1. Nanofios. 2. Dinâmica molecular. 3. Ab-initio.
4. Cobre. 5. Ouro. I. Silva, Edison Zacarias da.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física
"Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Mechanical and electronic properties of copper and gold nanowires
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Nanowires
 2. Molecular dynamics
 3. Ab-initio
 4. Copper
 5. Gold
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**

Prof. Edison Zacarias da Silva
Prof. Alex Antonelli
Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
Prof^a Andrea Brito Latge
Prof. Caetano Rodrigues Miranda
- **Data da Defesa:** 31-05-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **EDGARD PACHECO MOREIRA AMORIM - RA 991644**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 31/05/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Alex Antonelli
DFMC/IFGW/UNICAMP

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

Prof. Dr. Andrea Brito Latge
IF/UFF

Prof. Dr. Caetano Rodrigues Miranda
CCNH/UFABC

Dedico este trabalho,

Aos meus pais Edegard de Sá Amorim e Zenita Pacheco Moreira Amorim por todo apoio a minha carreira.

A todos aqueles que acreditam que a educação é a herança mais preciosa e o principal caminho a ser trilhado, embora longo, para sermos uma nação socialmente justa e desenvolvida científica-tecnologicamente.

Agradecimentos

Ao Prof. Edison Zacarias da Silva, cuja orientação e convivência nesses últimos seis anos, enriqueceram muito a minha formação profissional através de todas as discussões e trabalhos produzidos.

Ao Rodrigo Oeiras, primeiro pela amizade, pelas valiosas discussões sobre cálculos *ab initio*, por todas as dicas computacionais e programas de tratamento de dados, que foram imprescindíveis em diversos aspectos deste trabalho.

Aos Profs. Maurice de Koning, Peter Schulz, Alex Antonelli e Silvio Vitiello, pela participação nas bancas de qualificação e de seminário de pré-requisito, cujas dicas e opiniões ajudaram a melhorar a apresentação deste trabalho.

Aos meus grandes amigos de longa data: Alberto Moreau, André Steklain, David Cusmovas, Dominique Netto e Myriano Henriques pelo apoio tanto no aspecto profissional quanto pessoal.

Aos meus amigos da pós-graduação: Ezequiel Siqueira, Felipe Arretche, Andréia Hisi, Antônio Gasperini, Adriana Lopes, José Polanco (Pépe), Alex Bernardini, Diego Gratieri, George Loula, John Lozada Vera, Oscar Munoz, Domingos Lopes, Zenner Silva, Karl Marx Garcez, Olímpio Neto, Bráulio Brito, João Chaib, Clóvis Córrea, Júlio (Bolado), Hugo Meneguele, Silvânia Alves, entre outros por tornarem o ambiente de trabalho estimulante e muito mais divertido!

Ao pessoal da secretaria da pós-graduação, Armando, Cássia, Gilvani e Maria Ignez e do suporte do CENAPAD-SP, Ana e Fernando sempre muito solícitos e atenciosos.

A CAPES pela minha bolsa de estudos, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro na participação de congressos e ao CENAPAD e CCJDR/IFGW pelo suporte computacional.

Ao meu irmão Vinícius Amorim por sua grande amizade e compreensão em todos os períodos desde os amenos aos turbulentos.

Muito Obrigado!

Resumo

A necessidade de ampliar a capacidade de processamento computacional produziu um intenso esforço científico e tecnológico para produzir circuitos eletrônicos cada vez menores. Recentemente, resultados experimentais e teóricos estabeleceram que nanofios de cobre e ouro sob tensão evoluem para cadeias atômicas, o menor condutor possível. Neste trabalho, utilizando dinâmica molecular *tight-binding* observamos a evolução dinâmica de nanofios de cobre sob tensão nas direções cristalográficas [100], [110] e [111] alongando-os até a ruptura. As estruturas obtidas antes da ruptura foram usadas para iniciar os cálculos de primeiros-princípios baseado na teoria do funcional da densidade nas aproximações de densidade local e gradiente generalizado (LDA e GGA) até observamos novamente a ruptura. O nanofio alongado na direção [111] foi dopado com impurezas de H, B, C, N, O, S e N₂ e alongado para verificarmos como as impurezas afetam suas propriedades estruturais e eletrônicas. Constatamos um efeito mecanoquímico devido a inserção de N e N₂ que formam ligações p-d estáveis e muito fortes, causando o rearranjo das pontas adicionando mais átomos a cadeia atômica linear, sugerindo que nanofios unidimensionais maiores poderiam ser obtidos se produzidos em atmosferas nitrogenadas.

Observamos as diferenças e similaridades na evolução dinâmica de nanofios de cobre e ouro alongados na direção [111]. Em ambos os metais, o primeiro rearranjo significativo ocorre devido a um átomo do interior do nanofio que vai para sua superfície. Objetivando compreender melhor este efeito, consideramos suas configurações ocas ou de camada única. Comparamos as forças calculadas suportadas pelos nanofios e mostramos que os nanofios de parede única podem suportar forças maiores antes do seu primeiro rearranjo estrutural em ambos os metais comparados aos nanofios originais. Investigamos também a dependência das forças máximas sustentadas pelos nanofios de parede única com respeito ao diâmetro. Nossos resultados sugerem que nanofios de cobre suportam mais tensão uniaxial do que os de ouro além de evoluir para cadeias atômicas lineares menores, indicando uma menor maleabilidade do cobre comparado ao ouro, como observado no sólido macroscópico.

Experimentos mostraram que nanofios de ouro formados ao longo da direção [110] reconstróem sob tensão como estruturas helicoidais. Através de sua evolução dinâmica, nossos cálculos mostram que estes nanofios intrinsecamente tornam-se helicoidais devido aos planos (111) compactos que formam um ângulo com a direção de alongação mantendo o registro do seu arranjo angular inicial, além da tendência dos átomos do interior migrarem para sua superfície reconstruindo-a como {111} que é a superfície de mais baixa energia livre. Estes nanofios evoluem sob tensão formando cadeias atômicas lineares mais longas do que nanofios alongados em outras direções porque suas pontas são menos simétricas. Na configuração próxima a ruptura, estudamos a estrutura eletrônica de átomos de diferentes coordenações com cálculos *ab-initio* na aproximação GGA. Consideramos também outros nanofios [110] de diferentes diâmetros e comprimentos, mostrando que também evoluem para estruturas helicoidais. Discutimos porque este comportamento é observado em nanofios de ouro e inexistente no cobre embora sejam metais isoeletrônicos.

Abstract

The search to increase the computational processing capability produced intense scientific and technological efforts to make electronic circuits smaller. Recently, experimental and theoretical results established that copper and gold nanowires under tension evolve to atomic chains, the smallest conductors possible. In this work, using tight-binding molecular dynamics, we observed the dynamical evolution of copper nanowires under tension along [100], [110] and [111] crystallographic directions until their rupture. The structures obtained before the rupture were used to start first-principles calculations based on the density functional theory in the local density and generalized gradient approximations (LDA and GGA) until we observed their rupture again. The nanowire elongated in the [111] direction was doped with H, B, C, N, O, S and N₂ and it was pulled to verify how the impurities affect its structural and electronic properties. We found a mechanochemical effect due to the insertion of N and N₂ which form stable and very strong p-d bonds, causing the rearrangement of tips, adding more atoms to the linear atomic chain, suggesting that larger one-dimensional nanowires could be obtained if produced in nitrogen atmospheres.

We observe the differences and similarities in the dynamical evolution of copper and gold nanowires elongated along [111] direction. In both metals, the first significant arrangement occurs due to one atom from inside the nanowire which goes to the surface. To achieve a better understanding about this effect, we considered their hollow configurations or single wall nanowires. We compare the calculated sustained forces by the nanowires and we show that single wall nanowires can support larger forces before their first structural rearrangement in both metals compared to the original nanowires. We also investigate the dependence of maximum sustained forces by the single wall nanowires with their diameters. Our results suggest that copper nanowires support more uniaxial tension than the gold ones besides to evolve to smaller linear atomic chains, suggesting a smaller malleability of copper when compared with gold, as observed in bulk.

Experiments showed that gold nanowires formed along the [110] direction reconstruct under tension as helicoidal structures. Through the dynamical evolution, our calculations show that these nanowires become helicoidal due to the (111) compact planes which form at an angle with the elongation direction keeping registry of their initial angular arrangement, besides the tendency of inside atoms going to their surface reconstructing as {111} surface which is the lower free energy surface. These nanowires evolve under tension forming longer linear atomic chains than the nanowires pulled along other directions because their tips are less symmetrical. In a configuration close the rupture, we studied the electronic structure of distinct coordination atoms with *ab-initio* calculations in GGA approximation. We also considered other [110] nanowires with different diameters and lengths showing that they also evolve to helicoidal structures and we discuss why this behavior is observed in gold nanowires and nonexistent in copper, even so these metals are isoelectronic.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Nanociência e nanotecnologia	1
1.2	Síntese de nanofios metálicos	3
1.3	Pesquisa em nanofios metálicos	6
1.4	Organização da tese	10
2	Dinâmica Molecular <i>Tight-Binding</i>	13
2.1	Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO)	13
2.2	Parametrização de Slater-Koster	17
2.3	<i>Tight-Binding</i> de Energia Total (NRL-TBTE)	18
2.4	Dinâmica molecular clássica	20
2.5	Algoritmo de integração do tempo	22
2.6	Dinâmica molecular <i>ab-initio</i> e <i>Tight-Binding</i>	23
3	Cálculos de Primeiros-Princípios	25
3.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	26
3.2	Teoria do Funcional da Densidade	28
3.3	Pseudopotenciais de Norma Conservada	30
3.4	Método do gradiente conjugado	33
4	Cadeias Atômicas Lineares em Nanofios de Cobre	35
4.1	Evolução dinâmica	35
4.2	Simulações <i>ab initio</i> : protocolo e cálculos preliminares	38
4.3	Propriedades mecânicas	39
4.4	Estrutura eletrônica	45
5	Impurezas em Nanofios de Cobre	50
5.1	Propriedades mecânicas	50
5.2	Estrutura eletrônica	53

6 Nanofios [111] de Cobre e Ouro e de Parede Única	64
6.1 Nanofios [111] de cobre e ouro	64
6.2 Nanofios [111] de parede única de cobre e ouro	68
6.3 Comparação das forças	70
7 Nanofios Helicoidais [110] de Ouro	73
7.1 Evolução dinâmica	73
7.2 Cálculo <i>ab-initio</i> x TBMD	78
7.3 Estrutura eletrônica	79
7.4 Considerações adicionais	81
8 Conclusões e Perspectivas	84
A Exemplo de Cálculo de Parâmetro Slater-Koster	87
B Condições Periódicas de Contorno e Critério da Imagem Mínima	91
C Teorema de Hellman-Feynman	94
D Parâmetros SK para Cobre e Ouro	96
E Aspectos Técnicos do TBMD	98
F Aproximação de Born-Oppenheimer	101
G Teoria do Funcional da Densidade	103
H Aspectos Técnicos do SIESTA	105
H.1 Bases localizadas	105
H.2 Energias no espaço real e recíproco	106
H.3 Convergência da densidade	107
I Pseudopotenciais para Cobre e Ouro	108
J Testes de Convergência	114
K Lista de Publicações	119

Lista de Figuras

1.1	Menor logotipo do mundo: logotipo da IBM feito a partir da deposição de átomos de Xe em uma superfície [4] utilizando um microscópio de tunelamento (STM).	2
1.2	Curvas de condutância de um nanocontato de ouro em baixas temperaturas (4,2 K) usando uma ponta de STM. Os ciclos de aproximação e retração da ponta são representados pelas curvas de baixo e de cima respectivamente. No detalhe, temos a representação da interação entre ponta e superfície formando um nanocontato. Retirado da Ref. [9] com adaptações.	5
1.3	Evolução para uma cadeia monoatômica através de irradiação por feixe de elétrons utilizando HRTEM [33].	5
1.4	Esquema ilustrativo da técnica MCBJ [8, 34].	6
1.5	Nanofios metálicos alongados em diferentes direções cristalográficas. Na esquerda, ouro [16]: (a) [100], (b) [110] e (c-e) [111] e a direita, cobre [17]: (a, b) [100], (c, d) [110] e (e, f) [111].	7
1.6	Nanotubo de ouro produzido a 150 K com estrutura helicoidal de múltiplas camadas. Adaptado da ref. [40].	8
1.7	(a) Imagem de HRTEM de nanofio de ouro em zigzag com 10 átomos alongado na direção [110] e (b) configuração dos átomos. A distância média entre átomos na cadeia é de $(2,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ [42].	8
1.8	Imagens de HRTEM [48] de (a)-(c), nas quais pode ser observada a formação de um nanofio de ouro composto por uma cadeia atômica linear de três átomos. Em (d), temos a ruptura deste nanofio. Algumas distâncias interatômicas (em \AA) são bem maiores que as do sólido volumétrico (e) e do que as distâncias obtidas por cálculos teóricos com nanofios puros [49, 50].	9
3.1	Ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham.	30
3.2	Representação da função <i>all electron</i> (linhas sólidas) junto a pseudofunção (linhas pontilhadas) e os seus respectivos potenciais [97].	31

4.1	Evolução dinâmica dos nanofios alongados nas direções (a) [100], (b) [110] e (c) [111]. Em (i) temos as estruturas iniciais, (ii) estruturas após a primeira relaxação e (iii) antes da ruptura. As setas vermelhas indicam a ligação que rompeu [107].	37
4.2	Curvas de energia potencial para alguns valores de L (comprimento do trímero) pelo deslocamento do átomo central [107].	40
4.3	Nanofio de cobre alongado na direção [100]: (i) e (iii) após a primeira relaxação usando CG feita a partir da estrutura encontrada usando TBMD (da Fig. 4.1) obtida usando LDA e GGA; (iii) após alongações e antes da ruptura usando GGA. As setas vermelhas indicam a ligação da ruptura [107].	42
4.4	Nanofio de cobre alongado na direção [110]: (i) e (iii) após a primeira relaxação usando CG feita a partir da estrutura encontrada usando TBMD (da Fig. 4.1) obtida usando LDA e GGA; (ii) e (iv) após alongações e antes da ruptura usando LDA e GGA. As setas vermelhas indicam a ligação da ruptura [107].	43
4.5	Nanofio de cobre alongado na direção [111]: (i) e (iii) após a primeira relaxação usando CG feita a partir da estrutura encontrada usando TBMD (da Fig. 4.1) obtida usando LDA e GGA; (ii) e (iv) após alongações e antes da ruptura usando LDA e GGA. As setas vermelhas indicam a ligação da ruptura [107].	44
4.6	Densidade de estados para o nanofio de cobre alongado na direção [100] calculadas usando LDA e GGA. O índice (ii) refere a estrutura apresentada na Fig. 4.3 [107].	46
4.7	Densidade de estados para os nanofios alongados nas direções [110] (esquerda) e [111] (direita) calculadas usando LDA e GGA. Os índices (i) e (iii) referem-se as estruturas nas Figs. 4.4 e 4.5 [107].	47
4.8	Superposição das isosuperfícies de carga do nanofio de cobre [111] calculadas usando GGA [107].	48
5.1	Configuração anterior a ruptura para impurezas de H, B, C, O e S em nanofios de cobre mostrando para estes casos a ligação de ruptura (seta vermelha).	51
5.2	Evolução quase-estática feita usando LDA do nanofio de cobre [111] com (a) N e (b) N ₂ . As setas vermelhas mostram as ligações de quebra.	52
5.3	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com H, detalhando somente um pico (i) nas energias $(-4,03 \pm 1,23)$ eV para o LDA na esquerda e $(-3,75 \pm 1,25)$ eV para o caso GGA na direita na densidade de estados local.	54
5.4	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com B, detalhando dois picos nas energias $(-6,71 \pm 0,51)$ eV e $(-3,80 \pm 1,41)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-6,67 \pm 0,34)$ eV e $(-3,59 \pm 1,41)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos (i) e (ii) na densidade de estados local.	55

5.5	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com C, detalhando os picos nas energias $(-9,90\pm 0,20)$ eV, $(-4,75\pm 1,00)$ eV e $(-3,00\pm 0,75)$ para o LDA na esquerda e em $(-10,05\pm 0,20)$ eV, $(-4,58\pm 0,83)$ eV e $(-2,80\pm 0,95)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iii) na densidade de estados local.	56
5.6	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com N, detalhando os picos nas energias $(-13,85\pm 0,20)$ eV, $(-5,42\pm 0,20)$ eV, $(-3,53\pm 0,23)$ eV e $(-0,91\pm 0,46)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-14,05\pm 0,20)$ eV, $(-5,10\pm 0,20)$ eV, $(-3,35\pm 0,20)$ eV e $(-0,71\pm 0,45)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iv) na densidade de estados local. Todos os picos são com spin para cima, a exceção do último no qual spin para cima e para baixo estão superpostos.	57
5.7	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com O, detalhando os picos nas energias $(-16,77\pm 0,20)$ eV, $(-5,12\pm 0,72)$ eV e $(-2,48\pm 1,17)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-17,33\pm 0,20)$ eV, $(-5,13\pm 0,73)$ eV e $(-2,63\pm 1,09)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iii) na densidade de estados local.	58
5.8	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com S, detalhando os picos nas energias $(-11,36\pm 0,29)$ eV, $(-4,48\pm 0,83)$ eV e $(-2,50\pm 1,15)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-11,53\pm 0,38)$ eV, $(-4,15\pm 0,90)$ eV e $(-2,13\pm 1,13)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iii) na densidade de estados local.	59
5.9	Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com N_2 , detalhando os picos nas energias $(-11,90\pm 0,20)$ eV, $(-9,05\pm 0,20)$ eV, $(-7,93\pm 0,20)$ eV e $(-2,90\pm 0,20)$ eV para o LDA na esquerda em $(-12,00\pm 0,20)$ eV, $(-8,88\pm 0,20)$ eV, $(-7,75\pm 0,21)$ eV e $(-2,50\pm 0,20)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iv) na densidade de estados local.	60
5.10	Densidade de carga total variando de $0,0001$ elétrons/Bohr ³ até $0,1$ elétrons/Bohr ³ (em escala logarítmica) para todos os casos. Na esquerda temos os casos H, B e N_2 e na direita C, N, O e S que apresentaram anisotropia de spin (linhas preta e vermelha correspondem a spin pra cima e pra baixo).	62
6.1	Nanofio de cobre alongado na direção [111]: (i) Estrutura inicial relaxada e sua evolução até (viii) a constrição de um átomo. Em (a) até (f) temos a constrição de um átomo evoluindo para a formação da cadeia atômica linear até (f) a ruptura [108].	66
6.2	Nanofio de ouro alongado na direção [111]: (i) Estrutura inicial relaxada e sua evolução até (viii) a constrição de um átomo. Em (a) temos a constrição de um átomo, a formação da cadeia atômica linear até (i) a ruptura [108].	67

6.3	Nanofio de cobre de parede única: (i) Evolução da estrutura tubular produzida a partir do nanofio [111] original após a primeira relaxação até (vi) a constrição de um átomo ser formada. (a) Constrição de um átomo que evolui para a formação da cadeia atômica linear e pontas até (e) a ruptura [108].	69
6.4	Nanofio de ouro de parede única: (i) Estrutura tubular construída a partir do nanofio [111] original após a primeira relaxação até a constrição de um átomo em (viii). Em (a) temos a constrição de um átomo que evolui para a formação da cadeia atômica linear e pontas até (d) a ruptura [108].	70
6.5	Forças sustentadas pelos nanofios de parede única de cobre (a esquerda) e ouro (a direita) [108].	71
6.6	Perfil de forças (por átomo) dos nanofios de parede única de cobre e ouro com diferentes diâmetros (número de átomos por anel) até o primeiro rearranjo significativo [108].	72
7.1	Evolução do nanofio de ouro [110]: A esquerda temos a estrutura inicial que evolui após relaxação usando dinâmica molecular para a estrutura a direita. Três perspectivas da evolução são mostradas. (A) mostra os planos (111) em azul, (B) a esquerda temos a face $\{001\}$ da superfície do nanofio e (C) a visão frontal da formação do anel [109].	74
7.2	Evolução do espiralamento do nanofio de ouro alongado na direção [110] sob duas diferentes perspectivas de (1) a (18) e em (19) e (20) [3].	76
7.3	Forças calculadas com TBMD sustentadas pelo nanofio [110] helicoidal, como função da alongação L_W , durante sua evolução até a ruptura, com etapas selecionadas da estrutura do nanofio, representativas dessa evolução. A seta vermelha indica onde a ruptura ocorre [109].	77
7.4	Estruturas obtidas com TBMD e cálculo <i>ab initio</i> com distâncias anteriores a ruptura do nanofio. As distâncias interatômicas são mostradas em (a) para o TBMD e (b) para o cálculo <i>ab initio</i> . A seta vermelha mostra a ligação onde ocorre a ruptura [109].	79
7.5	Densidade de estados projetada por orbital de átomos selecionados a partir da estrutura final <i>ab initio</i> . Átomos selecionados estão numerados de 1 a 6 e são mostrados na estrutura acima [109].	80
7.6	Evolução de três configurações distintas de nanofios [110]: A esquerda temos as estruturas iniciais que evoluem após relaxá-las usando dinâmica molecular para as estruturas a direita.	82
A.1	Ligação π (aproximação lateral) e σ (interpenetração frontal) entre dois orbitais p_x	87
A.2	Sistema de coordenadas $O_{x'y'z'}$ e O_{xyz}	88
B.1	Condições periódicas de contorno para diferentes problemas e suas respectivas supercélulas.	92

B.2	Condições periódicas de contorno definindo uma superfície: a célula primária no centro é repetida em duas direções por todo o espaço. Para manter o número de átomos da célula constante, quando uma partícula sai da célula imediatamente outra partícula entra na célula no lado oposto. Critério da imagem mínima: Apenas as partículas que estão dentro do círculo (em vermelho) interagem com a partícula no centro do círculo (em laranja) e independe se as partículas interagentes estão na mesma célula ou em uma célula-imagem. O raio deste círculo é o raio de corte R_C	93
E.1	Na esquerda: estrutura inicial do Cu_{63} , no centro: estrutura final após 3000 fs de simulação no <i>ensemble</i> microcanônico e na direita: fazendo <i>annealing</i> após 3000 fs, mas com o maior parâmetro de fricção iônica $\gamma = 0,1 \text{ fs}^{-1}$. Repare na diferença de relaxação estrutural no <i>ensemble</i> microcanônico em relação ao <i>annealing</i> com um alto valor de γ	99
E.2	Na esquerda: energia pelo tempo da simulação no <i>ensemble</i> microcanônico onde podemos perceber que desprezando flutuações de erro numérico, a energia total do sistema é totalmente conservada. Na direita: variação da temperatura no <i>ensemble</i> microcanônico e para diferentes valores de fricção iônica no <i>annealing</i>	99
I.1	Funções de onda exatas (linhas sólidas) e pseudofunções (linhas tracejadas) para os orbitais s, p e d do cobre nas aproximações LDA na esquerda e GGA na direita. O a_0 corresponde ao raio de Bohr.	110
I.2	Funções de onda exatas (linhas sólidas) e pseudofunções (linhas tracejadas) para os orbitais s, p e d do ouro na aproximação GGA. O a_0 corresponde ao raio de Bohr.	110
I.3	Derivadas logarítmicas para os orbitais s, p, d e f do cobre na aproximação LDA.	111
I.4	Derivadas logarítmicas para os orbitais s, p, d e f do cobre na aproximação GGA.	112
I.5	Derivadas logarítmicas para os orbitais s, p, d e f do ouro na aproximação GGA.	113
J.1	Convergência da energia em função do <i>mesh cutoff</i> para sólido volumétrico do cobre (LDA e GGA) em relação a energia calculada com um <i>mesh cutoff</i> de 400 Ry.	114
J.2	Convergência da energia em função do <i>mesh cutoff</i> para sólido volumétrico do ouro (GGA) em relação a energia calculada com um <i>mesh cutoff</i> de 400 Ry.	115
J.3	Convergência da energia em função da grade de <i>Monkhorst-Pack</i> para o bulk do cobre (LDA e GGA) e ouro (GGA) em relação a energia e parâmetro de rede (a_0) calculados com $n_{x,y,z} = 30$	116
J.4	Ajuste de Birch-Murnaghan da energia pelo volume para o bulk do cobre (LDA).	117
J.5	Ajuste de Birch-Murnaghan da energia pelo volume para o bulk do cobre (GGA).	117
J.6	Ajuste da energia em função do volume por uma equação de Birch-Murnaghan para o sólido volumétrico do ouro (GGA).	118

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetro de rede (a), módulo de bulk (B) e energia de coesão (E_C) calculados para o bulk de cobre e comprimento de ligação (l) e energia de ligação (E_B) para o dímero de cobre. ^a Usando a base otimizada para o bulk da Ref. [113]. ^b Valores experimentais no bulk na Ref. [115] e para o dímero de cobre na Ref. [114].	39
4.2	Forças (nN) antes da ruptura para todos os cálculos. ^a Valores extraídos da Ref. [105]. . .	44
5.1	Distâncias (Å) na cadeia atômica linear antes da ruptura para as impurezas de H, B, C, O e S nas aproximações LDA e GGA entre os átomos de cobre (1) e (2) e entre (2) e (3) da figura acima.	51
5.2	Forças (nN) antes da ruptura calculadas usando LDA e GGA.	53
5.3	Tipos de ligações encontradas entre cobre e impurezas.	61
7.1	Parâmetro de rede (a), módulo de bulk (B) e energia de coesão (E_C) calculados para o bulk de ouro. Comprimento de ligação (l) e energia de ligação (E_B) para o dímero de ouro. ^a Valores experimentais no bulk [115] e para o dímero de ouro [114]. Comprimento de ligação (l_0) e ângulo entre 3 átomos vizinhos (α) para a cadeia atômica em zig-zag na configuração de menor energia. ^b Valores encontrados em excelente concordância com as Refs. [119, 120].	78
D.1	Parâmetros Slater e Koster do cobre utilizados nas simulações.	96
D.2	Parâmetros Slater e Koster do ouro utilizados nas simulações.	97
I.1	Autovalores das funções reais e suas respectivas pseudofunções para cobre.	109
I.2	Autovalores das funções reais e suas respectivas pseudofunções para ouro.	109

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo faremos uma breve discussão sobre alguns aspectos atuais da nanociência e nanotecnologia, tentando focar a sua importância atual partindo de uma abordagem histórica e apresentando alguns temas atuais de pesquisa sobretudo relacionado a ciência dos materiais. Em seguida, mostraremos brevemente algumas técnicas de síntese de nanofios metálicos e apresentaremos tantos resultados experimentais quanto teóricos, especialmente no que se refere as simulações computacionais, que motivaram todo este trabalho dando um panorama geral sobre o que está sendo feito em pesquisa neste assunto. A última seção trata da organização da tese, onde apresentaremos os problemas abordados detalhando cada capítulo.

1.1 Nanociência e nanotecnologia

Historicamente atribui-se a Richard Feynman como o precursor da idéia da nanociência em uma palestra proferida em um encontro anual da Sociedade Americana de Física em 1959 intitulada "There's Plenty of Room at the Bottom" ("Há mais espaços lá embaixo"), na qual ele discute a inexistência de restrições físicas acerca da possibilidade de manipular as coisas átomo a átomo [1]. Em 1974, Norio Taniguchi da Universidade de Tóquio definiu nanotecnologia: "consiste principalmente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula"[2]. No entanto, todas estas questões relativas a nanociência e as possíveis aplicações da nanotecnologia saíram definitivamente do mundo das idéias nos anos 80, com o advento das técnicas de microscopia (transmissão, tunelamento, força atômica, entre outras) que possibilitaram a observação e manipulação de átomos individuais [3] (Fig. 1.1).

A nanociência é uma das áreas de maior investimento mundialmente em pesquisa de base, sobretudo no que se refere ao estudo de materiais, primeiramente pelas diversas possibilidades de aplicação em tecnologia e pela sua multidisciplinaridade envolvendo pesquisadores de diferentes campos do conhecimento. Um exemplo disso, é o desenvolvimento do encapsulamento de fármacos que abrange o esforço de

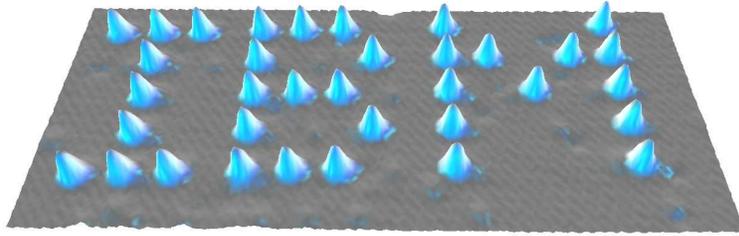


Figura 1.1: Menor logotipo do mundo: logotipo da IBM feito a partir da deposição de átomos de Xe em uma superfície [4] utilizando um microscópio de tunelamento (STM).

físicos, químicos e biólogos. Um trabalho recente levantou a possibilidade de se produzir nanopartículas ou aglomerados atômicos de ouro para encapsular fármacos. Este aglomerado com o fármaco poderia ser transportado pela corrente sanguínea em organismos vivos sendo derretidos através de radiação não invasiva a tecidos biológicos liberando-os com precisão nanométrica [5].

Há vários experimentos pelo mundo que demandam uma necessidade de processamento computacional altíssima, ou seja, o próprio desenvolvimento de muitas pesquisas de base dependem diretamente da capacidade computacional. A Intel uma das grandes fabricantes de processadores atualmente trabalham com transistores em uma escala de tamanho na faixa de 45 nm, o que possibilita colocar em uma área menor que 26 mm^2 em torno de 47 milhões de transistores [6], tornando-se cada vez mais inegável que estamos muito próximo do limite físico de toda tecnologia baseada no silício [7]. A medida que estes dispositivos diminuem de tamanho, efeitos indesejáveis começam a surgir como por exemplo: o tunelamento entre partes isolantes, questões relativas a confinamento quântico, espalhamento em interfaces, efeitos atomísticos discretos na dopagem e problemas térmicos devido a alta densidade de potência dissipada relativo ao tamanho, além de problemas de ordem prática, tal como o enorme custo em pesquisa e desenvolvimento [8]. Portanto, cada vez mais novos materiais em substituição ao silício são estudados, abrindo também novas possibilidades de mudança do paradigma computacional na medida que nos aproximamos do domínio da mecânica quântica. Neste sentido, podemos mencionar a spintrônica e a computação quântica como novas possibilidades muito interessantes.

O principal atrativo do estudo de nanomateriais é que suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas são muito distintas do que se observa no sólido macroscópico (bulk). Um exemplo disso, é a familiar lei de Ohm que afirma que a resistência de um condutor é proporcional ao seu comprimento tendo sido estabelecida considerando a distância que um elétron percorre entre dois espalhamentos muito maior do que o tamanho atômico. No caso de um nanocondutor, o elétron atravessa-o balisticamente, fazendo com que a resistência independa do seu comprimento, tornando-se necessário invocar a natureza ondulatória dos elétrons para uma descrição apropriada. Não somente as propriedades eletrônicas são descritas em termos de funções de ondas dos elétrons, mas também é necessário levá-las em consideração sobre todo o condutor para entender a coesão metálica de nanofios. Efeitos quânticos são visíveis a

temperatura ambiente devido as escalas de energias envolvidas. A natureza química dos metais começa a ter um papel essencial. Por exemplo, enquanto o ouro é um melhor condutor do que o chumbo por uma ordem de magnitude no mundo macroscópico, na condução através de um único átomo, vemos que o chumbo é melhor condutor do que o ouro por um fator três vezes maior. As propriedades mecânicas são muito incomuns: nanofios metálicos respondem a tensão através do rearranjo estrutural e são uma ou duas ordens de magnitude mais resistentes à tensão em relação ao bulk [3, 9].

Enfim, o entendimento das propriedades dos nanomateriais, permite uma mudança radical no desenvolvimento de novos materiais com diversas aplicações potenciais em tecnologia. Em especial, a necessidade de aumentar a capacidade de processamento computacional produziu um intenso esforço científico e tecnológico para produzir circuitos eletrônicos menores e mais eficientes consolidando a eletrônica molecular ou a era da nanoeletrônica. Neste contexto, a investigação das propriedades mecânicas, da estrutura eletrônica e transporte de carga de nanofios metálicos torna-se de importância fundamental já que alguns metais sob tensão evoluem para uma cadeia atômica linear, o menor condutor possível, que pode ser utilizado para fazer contatos elétricos e conectar nanodispositivos. Na próxima seção, abordaremos brevemente algumas maneiras de se produzir nanofios metálicos.

1.2 Síntese de nanofios metálicos

A partir do advento das técnicas de microscopia, vários experimentos tem observado e produzido nanofios cujo diâmetro vai desde dezenas de nanômetros até cadeias atômicas lineares. Entre estas técnicas podemos mencionar: técnica *pin-plate* na qual um nanofio é produzido através do contato da ponta de um microscópio de tunelamento (STM) com uma superfície [10–13], obtenção de imagens a partir de um filme auto-suportado utilizando um microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM) [14–17], junções de quebra controlada mecanicamente (MCBJ) [16–22], por deposição eletroquímica entre um eletrodo de ouro e uma ponta de STM [23], nanoesculturas por feixes de elétrons [24], a nanolitografia, na qual a ponta de um microscópio de força atômica (AFM) faz um risco numa superfície (produzindo uma fôrma ou molde), na qual em seguida será evaporado o material que se queira estudar [25], entre outras [26, 27].

Entre todas as técnicas mencionadas, podemos observar nanofios evoluindo para uma cadeia atômica linear nas técnicas *pin-plate* e na MCBJ através do platô de condutância em $1 G_0$ ($2e^2/h$) (quantum de condutância) e diretamente através de imagens utilizando HRTEM, que em alguns trabalhos são chamados também de nanofios ultrafinos [28–32]. No nosso trabalho, simulamos nanofios com diâmetros inferiores a um nanômetro que são esticados ao longo de diferentes direções cristalográficas, possibilitando a observação da formação da cadeia atômica linear e conseqüentemente seu rompimento. Nanofios nestas dimensões, com algumas dezenas de átomos, podem ser estudados com os recursos computacionais existentes utilizando dinâmica molecular *tight-binding* para observar sua evolução dinâmica e cálculos

ab-initio para estudar sua estrutura eletrônica como foi feito neste trabalho. Portanto, iremos apresentar em termos gerais essas técnicas, cujos resultados experimentais podem ser comparados diretamente com nossos resultados.

O microscópio de tunelamento (STM) é uma ferramenta versátil que permite estudar a topografia e as propriedades eletrônicas de superfícies metálicas com resolução atômica, sendo ideal para estudar contatos de tamanho atômico. No modo de topografia normal uma ponta parecida com uma agulha muito fina é usada para interagir sob uma amostra a ser estudada, mas sem ter contato. A distância entre ponta e amostra é mantida constante através do controle da corrente que flui entre elas devido ao efeito de tunelamento quando aplicado uma diferença de tensão constante. O controle do sinal permite observar uma imagem topográfica da amostra. É possível obter uma resolução atômica por causa da dependência exponencial da corrente de tunelamento com a separação entre ponta e amostra, ou seja, apenas o átomo da ponta "verá" a amostra. Correntes típicas de operação estão na ordem de 10^{-9} A e a separação entre ponta e amostra na ordem de 10^{-10} m (Å). Evidentemente, a amostra deve ser condutora e o essencial para a operação do STM é o controle da posição relativa entre ponta e amostra com precisão subnanométrica, que é possível através de cerâmicas piezoelétricas para o controle das direções laterais (x e y) e a direção vertical (altura z) [9].

A distância entre ponta e amostra é tão pequena que acidentalmente ocorre contato entre elas, de tal forma que a ponta do STM consegue modificar a amostra em uma escala nanométrica. Nesta situação, quando a superfície é tocada suavemente, observa-se uma transição do regime de tunelamento para o contato metálico de uma forma abrupta através de um pulso ou uma descontinuidade na condutância [9]. Os resultados mostram que na medida que a interação entre a ponta e a amostra ocorre, a superfície cede alguns átomos para a ponta, portanto percebe-se que ao afastar vagarosamente a ponta da amostra na direção-z a condutância evolui para um platô em $1 G_0$, o que indica de uma maneira indireta que a interação entre a ponta e amostra produziu uma cadeia atômica linear cujo número de átomos pode ser estimado através da distância entre a ponta e a amostra na qual mantêm-se o platô em $1 G_0$ (Fig. 1.2). Esta técnica é conhecida na literatura como *pin-plate*.

Embora a técnica *pin-plate*, forneça uma medida direta da condutância do sistema dando uma idéia do que acontece na interação entre a ponta e a superfície, esta técnica não possibilita observar diretamente nanocontatos metálicos. A observação de nanocontatos é possível usando um HRTEM. Takayanagi e co-autores [14] foram pioneiros em obter imagens utilizando um HRTEM ao mesmo tempo que mede condutância usando STM. Eles construíram um STM miniaturizado cujo vértice da ponta está localizado no ponto focal de um HRTEM, obtendo imagens da formação de cadeias atômicas lineares e a evolução da condutância simultaneamente, evidenciando a relação direta entre o arranjo estrutural do nanofio e as propriedades de transporte [3]. Outra técnica para observar nanofios unidimensionais usando HRTEM, também atribuída a Takayanagi [15], é utilizando um feixe de elétrons de alta intensidade (em torno de 100 A/cm^2 sendo irradiado por aproximadamente 1 hora) que é usado para fazer buracos em um filme fino

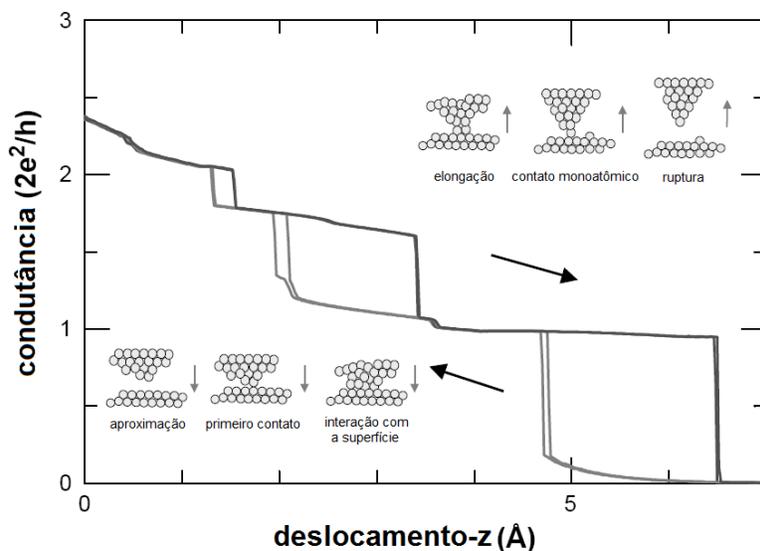


Figura 1.2: Curvas de condutância de um nanocontato de ouro em baixas temperaturas (4,2 K) usando uma ponta de STM. Os ciclos de aproximação e retração da ponta são representados pelas curvas de baixo e de cima respectivamente. No detalhe, temos a representação da interação entre ponta e superfície formando um nanocontato. Retirado da Ref. [9] com adaptações.

auto-suportado do material estudado. Quando alguns desses buracos estão suficientemente próximos, formam-se pequenos filamentos entre esses conhecidos como nanopontes [15, 33]. Após formado estas estruturas, a intensidade do feixe é diminuída (menor do que 5 A/cm^2) para mantê-las estáveis para aquisição de imagens. Nesta situação com o filme auto-tensionado, as nanopontes sentem esta tensão e começam a afinar, tornando-se uma cadeia monoatômica que conseqüentemente se rompe (Fig. 1.3).

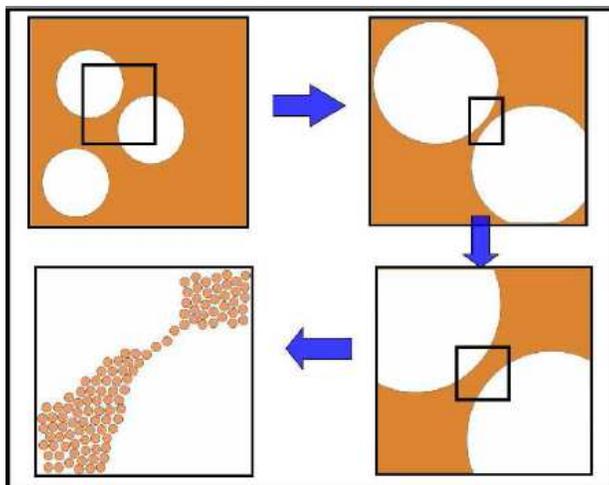


Figura 1.3: Evolução para uma cadeia monoatômica através de irradiação por feixe de elétrons utilizando HRTEM [33].

Na junção de quebra controlada mecanicamente (MCBJ) se fixa um filamento muito fino (tipicamente 0,1 mm de diâmetro) do material a ser estudado sob um substrato flexível, que está fixado a dois suportes (grampos) e sob uma pilha de piezoelétricos sendo mantido em ambiente de vácuo em temperatura ambiente ou resfriado com He líquido (Fig. 1.4). Este filamento é flexionado sob tensão mecânica através do controle dos piezoelétricos utilizando um dispositivo mecânico que curva o substrato, evoluindo o filamento para a ruptura em um dos suportes de sustentação. Através desta técnica é possível medir a condutividade, sem no entanto observar imagens da evolução dos nanofios. Fazendo diversas medidas é possível após uma análise estatística dos perfis de condutância, determinar a orientação cristalográfica dos nanofios [16, 17]. Na próxima seção, relacionaremos alguns resultados experimentais e teóricos sobre a pesquisa atual relacionada a nanofios metálicos com objetivo de fornecer um panorama geral acerca do assunto.

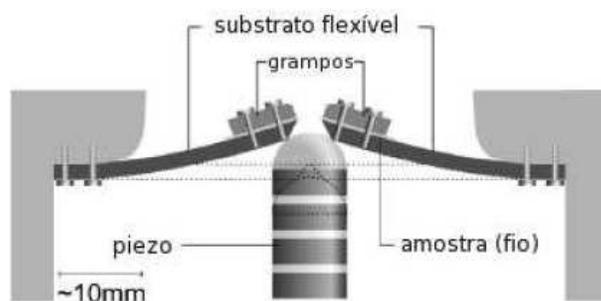


Figura 1.4: Esquema ilustrativo da técnica MCBJ [8, 34].

1.3 Pesquisa em nanofios metálicos

Na nanoescala, existem efeitos novos e interessantes muito diferentes do que se experimenta macroscopicamente devido a natureza quântica destes materiais. Nanofios metálicos em especial são muito estudados, tanto do ponto de vista experimental através de técnicas de microscopia, quanto do ponto de vista teórico devido a possibilidade de usá-los como nanocontatos. Nesta seção, mostraremos alguns estudos que mostraram diversas particularidades interessantes destes nanofios que estão diretamente relacionados ao nosso trabalho. Entre elas, temos a evolução de nanofios de cobre e ouro para um contato atômico observados experimentalmente utilizando HRTEM ou como alguns metais evoluem para estruturas malucas¹ tanto de uma ótica teórica quanto experimental. Em seguida, mencionaremos o efeito de algumas impurezas adicionadas a cadeia atômica linear de ouro tais como aumentar suas distâncias interatômicas ou reforçar as ligações causando o rearranjo das pontas e conseqüentemente o aumento da cadeia atômica linear. Além disso, falaremos brevemente sobre alguns resultados teóricos e experimentais relacionados a deposição de nanofios em superfícies.

¹Traduzido do inglês "weird structures" termo criado por O. Gulseren *et al* [35].

O transporte de carga em nanocondutores ocorre balisticamente em quantidades discretas de condutância sendo fortemente dependente do arranjo atômico destes materiais [9]. Usando as técnicas mencionadas na seção anterior, tais como *pin-plate* [10–13], HRTEM [14–17] ou MCBJ [16–22] é possível produzir contatos atômicos que eventualmente, evoluem para uma cadeia atômica linear. Através destas técnicas ou da combinação delas, é possível analisar a estreita relação que existe entre o arranjo estrutural, medidas de forças e condutância. Medidas de condutância destes sistemas revelam uma evolução para um claro plateau em torno de $1 G_0$ de condutância [10–23]. A partir de experimentos de HRTEM, é possível acompanhar a evolução dinâmica de nanofios de ouro e cobre sob tensão puxados ao longo de diferentes orientações cristalográficas observando cadeias atômicas lineares até a ruptura com geometrias distintas para ambos os materiais [16, 17]. No caso dos nanofios de ouro, temos estruturas bi-piramidais nas direções [100] e [111] e em forma de bastão na direção [110] (Fig. 1.5 a esquerda) enquanto para os nanofios de cobre, observou-se estruturas em forma de bastão nas direções [100] e [110] e bi-piramidais na direção [111] (Fig. 1.5 a direita). Nestes experimentos, foram medidos condutância utilizando MCBJ e após uma análise estatística dos perfis de condutância, determinou-se a orientação cristalográfica dos nanofios relacionando-a com as imagens evidenciando a evolução para cadeias atômicas ao longo das direções cristalográficas [100], [110] e [111] em ambos os casos.

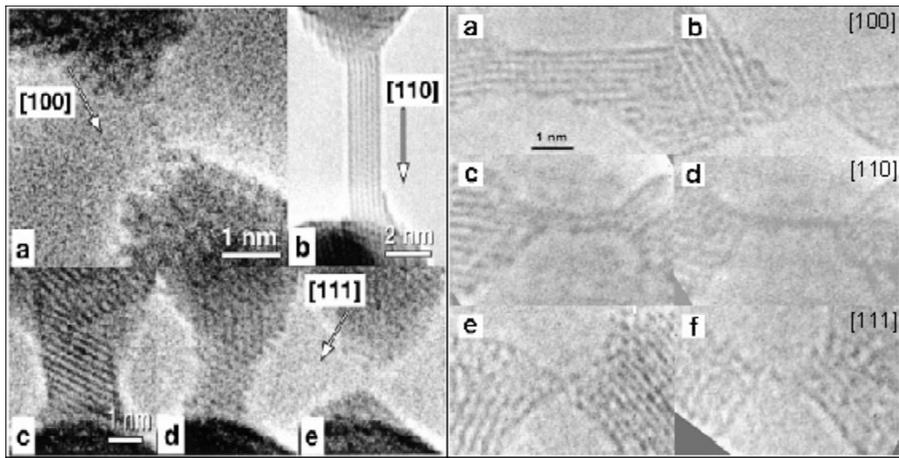


Figura 1.5: Nanofios metálicos alongados em diferentes direções cristalográficas. Na esquerda, ouro [16]: (a) [100], (b) [110] e (c-e) [111] e a direita, cobre [17]: (a, b) [100], (c, d) [110] e (e, f) [111].

Estruturas malucas com geometrias não-cristalinas com múltiplas camadas, helicoidais ou formas tubulares foram preditas teoricamente para chumbo, alumínio e ouro [35–38] e observadas experimentalmente para ouro [39, 40] e platina [41]. No caso do ouro, experimentos feitos em nanofios sintetizados por técnica de irradiação por feixe de elétrons com HRTEM mostraram que nanofios de ouro formados ao longo da direção [110] tornam-se helicoidais quando estão suficientemente finos [39] (Fig. 1.6) expondo uma superfície {111} como camada mais externa [40]. Além disso, outro experimento mostrou que nanofios de ouro puxados na direção [110] evoluem para cadeias mais longas do que observadas em outras

direções, com até dez átomos sendo estável o suficiente para observá-las por vários segundos (Fig. 1.7) [42]. Foi observado também nanofios de camada única em nanofios de platina [41]. Cálculos de teoria do funcional da densidade mostraram que nanofios helicoidais com números mágicos são estáveis [36]. Além desses trabalhos no que diz respeito a estabilidade dos nanofios helicoidais, poucas outras contribuições sobre a questão do mecanismo para a formação helicoidal nestes nanofios estão disponíveis até o momento. Recentemente Iguchi *et al.* [37] propuseram um mecanismo para a formação helicoidal. Trata-se de um modelo de dois estágios que usa uma linha adicional de átomos anexada a uma estrutura [110] perfeita cuja reconstrução mostra a helicidade sendo formada usando dinâmica molecular *tight-binding*. Embora seja uma idéia interessante, o agregamento de uma linha de átomos parece difícil de ser observado experimentalmente.

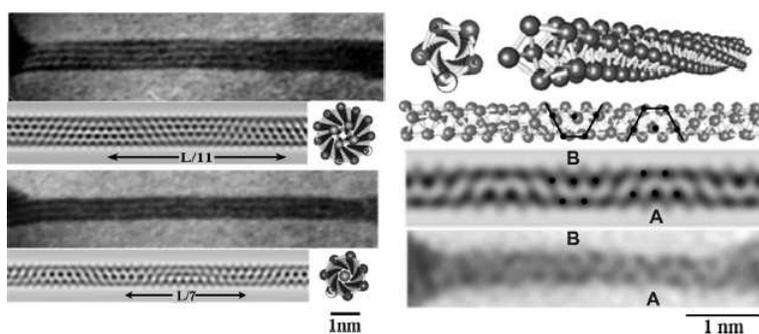


Figura 1.6: Nanotubo de ouro produzido a 150 K com estrutura helicoidal de múltiplas camadas. Adaptado da ref. [40].

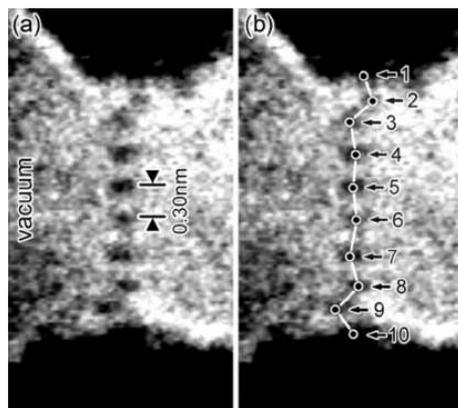


Figura 1.7: (a) Imagem de HRTEM de nanofio de ouro em zigzag com 10 átomos alongado na direção [110] e (b) configuração dos átomos. A distância média entre átomos na cadeia é de $(2,9 \pm 0,1) \text{ \AA}$ [42].

No caso dos nanofios de cobre, atualmente não existem evidências experimentais mostrando estruturas malucas. No entanto, trabalhos teóricos tais como estudos de dinâmica molecular com potenciais empíricos de muitos corpos [43, 44] e outro trabalho que utilizou uma ferramenta derivada da teoria do funcional da densidade [45] discutiram algumas possibilidades de múltiplas camadas para o cobre. Outros trabalhos

estudaram a formação de cadeias atômicas e a relação entre as propriedades mecânicas e eletrônicas para outros metais [46, 47] evidenciando a intensa procura por diferentes possibilidades de nanocontatos.

No que tange a simulações computacionais auxiliando a interpretar o que se mede, um bom exemplo são as grandes distâncias encontradas em cadeias atômicas lineares de ouro observadas experimentalmente. Algumas observações feitas usando HRTEM revelaram imagens de cadeias atômicas lineares de ouro de nanofios alongados até a ruptura (Fig. 1.8) [48], na qual as distâncias entre átomos de ouro pareceram maiores do que obtidas a partir de cálculos *tight-binding* [49] e *ab initio* [50]. Esta diferença foi atribuída ao efeito de impurezas leves que não puderam ser observadas nas imagens de HRTEM. Desde então, muito esforço teórico foi feito para encontrar os melhores candidatos compatíveis com as distâncias observadas [51–54] evidenciando também fenômenos novos e interessantes, como por exemplo, através da inserção de oxigênio em nanofios de ouro. Neste caso, temos que a ligação entre ouro e oxigênio é tão forte que faz com que as pontas se rearranjam colocando mais átomos na cadeia atômica linear, fato observado tanto do ponto de vista teórico [55] quanto experimental [56]. Outro efeito interessante de impurezas é a estabilização de cadeias atômicas lineares através de impurezas apropriadas [57] e a utilização de impurezas magnéticas (cobalto, neste exemplo) que pode ser um sistema promissor como filtro de spin [58].

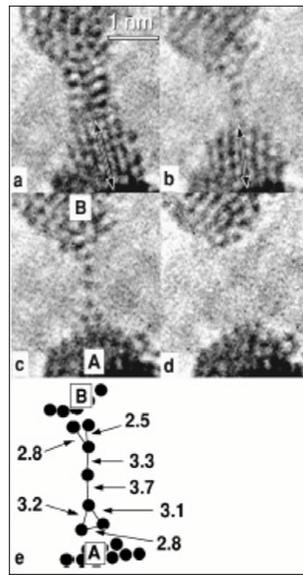


Figura 1.8: Imagens de HRTEM [48] de (a)-(c), nas quais pode ser observada a formação de um nanofio de ouro composto por uma cadeia atômica linear de três átomos. Em (d), temos a ruptura deste nanofio. Algumas distâncias interatômicas (em Å) são bem maiores que as do sólido volumétrico (e) e do que as distâncias obtidas por cálculos teóricos com nanofios puros [49, 50].

Outros experimentos que parecem ser promissores no que se refere a ciência de base e também de um ponto de vista de possível aplicação tecnológica, são atribuídos a deposição de nanofios em superfícies. Experimentos recentes medindo a corrente de tunelamento entre duas pontas de STM de nanofios de

ouro dopados com impurezas de paládio, prata e CO depositados em superfícies de NiAl(110) [59–64] mostraram que alguns desses sistemas são promissores como condutor unidimensional de elétrons. Outros estudos demonstraram esta possibilidade para nanofios de cobre depositado em Cu(111) usando uma ponta de STM, evidenciando a possibilidade de usá-los como condutores unidimensionais para grandes distâncias tanto do ponto de vista experimental [65] quanto teórico [65–67]. Estruturas de currais de cobre exibiram ressonâncias bem definidas em sua estrutura eletrônica [68, 69] e cadeias atômicas de cobre com cobalto revelaram um acoplamento Cu-Co abrindo a possibilidade de uso como dispositivos baseados em spintrônica [70] são exemplos de possibilidades excitantes no que diz respeito ao uso do cobre como nanocondutor. A próxima seção trata da organização da tese objetivando contextualizar este trabalho em meio a pesquisa atual em nanofios metálicos.

1.4 Organização da tese

Esta tese está dividida em oito capítulos dois quais os próximos dois capítulos (2 e 3) são referentes a metodologia usada para fazer os cálculos, os capítulos de 4 a 7 referem-se aos resultados e por último, o capítulo 8 é dedicado a conclusão e perspectivas, além de apêndices complementares a metodologia e lista de publicações.

No segundo capítulo, apresentamos o método da dinâmica molecular de ligações fortes ou *Tight-Binding*. A partir de uma perspectiva histórica, partimos do trabalho de Bloch sobre escrever a função de onda eletrônica como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), depois mostramos algumas simplificações introduzidas por Slater e Koster que culminaram na formulação de energia total de Papaconstantopoulos que é uma parametrização dos estados eletrônicos feita a partir de cálculos de primeiros princípios ou *ab-initio*. Em seguida, discutimos aspectos gerais da dinâmica molecular (domínios de validade, limitações e o algoritmo de integração do tempo) e unimos a dinâmica molecular aos cálculos das interações apresentando um dos métodos utilizados para fazer este trabalho. Nos apêndices complementares a este capítulo temos um exemplo de cálculo de um parâmetro Slater-Koster, algumas técnicas computacionais que viabilizam o estudo de sistemas com muitos átomos, a demonstração do teorema de Hellmann-Feynman para o cálculo das forças, os parâmetros Slater-Koster do cobre e ouro utilizados neste trabalho e aspectos técnicos do programa utilizado (TBMD - *Tight-Binding Molecular Dynamics*) com um exemplo de cálculo, sendo respectivamente os apêndices de A a E.

No terceiro capítulo apresentamos a metodologia do SIESTA que é um método de primeiros-princípios que compreende vários aspectos teóricos e computacionais. Dentre os aspectos teóricos, discutiremos a aproximação de Born-Oppenheimer, a teoria do funcional da densidade apresentando a fundamentação teórica abrangendo as aproximações de densidade local e de gradiente generalizado (LDA e GGA) para o cálculo do termo de troca-correlação e mostrando a estratégia do ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham, o método do pseudopotencial que descreve a interação entre caroço e elétrons de valência e, em linhas

gerais, o método do gradiente conjugado utilizado para atingir estruturas de mínima energia através da minimização das forças. Nos apêndices complementares a este capítulo, seguindo a mesma ordem adotada no desenvolvimento da teoria, primeiro discutiremos como é feito o desacoplamento entre os hamiltonianos eletrônico e nuclear detalhando a aproximação de Born-Oppenheimer, demonstraremos os dois teoremas que fundamentam a teoria do funcional da densidade, introduziremos algumas particularidades do pacote SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) utilizado para fazer os cálculos, apresentamos os pseudopotenciais do cobre e ouro utilizados e os testes de convergência feitos (apêndices F a J).

No quarto capítulo mostramos a evolução dinâmica (dinâmica molecular *Tight-Binding*) de nanofios de cobre alongados nas direções cristalográficas [100], [110] e [111] até o rompimento do nanofio. Usando cálculos *ab-initio*, puxamos os nanofios quase-estaticamente obtidos antes da ruptura pelo cálculo dinâmico, observando as distâncias e as forças calculadas utilizando as aproximações de densidade local e gradiente generalizado (LDA e GGA) e comparando-as com os cálculos de dinâmica molecular. Finalmente, apresentamos uma análise detalhada da estrutura eletrônica de átomos selecionados da cadeia atômica linear e das pontas.

O quinto capítulo trata como impurezas de H, B, C, N, O, S e N₂ incorporadas a nanofios de cobre podem afetar suas propriedades estruturais e eletrônicas através de cálculos *ab-initio*. Observamos um novo efeito mecanoquímico causado pelas impurezas de N e N₂ que formam ligações p-d estáveis e muito fortes, causando o rearranjo das pontas adicionando mais átomos a cadeia atômica linear. Mostramos como ocorre este efeito, apresentamos as distâncias interatômicas antes da ruptura e diversos aspectos das ligações entre cobre e impurezas são discutidos.

No sexto capítulo, estudamos as diferenças e similaridades entre nanofios de cobre e ouro alongados na direção cristalográfica [111] sob tensão até suas rupturas usando dinâmica molecular *Tight-Binding*. Em ambos os metais, o primeiro rearranjo significativo ocorre devido a um átomo do interior do nanofio que vai para a superfície do nanofio e tentando compreender melhor a influência deste efeito na evolução dinâmica dos nanofios, consideramos suas configurações ocas para criar nanofios de parede (ou camada) única. Através da evolução dinâmica desses nanofios de parede única obtemos informações sobre a formação da constrição de um átomo, sua evolução para as cadeias atômicas lineares assim como forças suportadas, comparando-as com os nanofios originais.

O sétimo capítulo trata da formação de nanofios helicoidais de ouro e usando dinâmica molecular *Tight-Binding* discutimos como esta formação ocorre. Mostramos também porque os nanofios que evoluem sob alongação ao longo da direção [110] para formar cadeias atômicas lineares maiores do que usualmente é observado para outras direções. Usando cálculos *ab-initio* para estudar o nanofio obtido por dinâmica molecular em estágios próximos a ruptura, comparando as distâncias entre átomos da cadeia atômica linear e forças antes da ruptura obtidas, além de estudar sua estrutura eletrônica de átomos de diferentes coordenações. Finalmente, consideramos outras estruturas de nanofios [110] de diferentes diâmetros e

comprimentos discutindo sua evolução em estruturas helicoidais.

No último capítulo, temos a conclusão onde apresentamos os principais resultados e discutimos as perspectivas de trabalhos futuros. No apêndice K, temos a lista de publicações relacionadas a esta tese até o momento.

Capítulo 2

Dinâmica Molecular *Tight-Binding*

Neste capítulo, apresentamos como são feitos os cálculos da energia total usando o método das Ligações fortes ou *Tight-Binding*, partindo de uma perspectiva histórica, desde o trabalho de Bloch no qual ele introduz a idéia de escrever a função de onda eletrônica como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) em uma estrutura cristalina. Em seguida, mostraremos algumas simplificações introduzidas por Slater e Koster, que levaram ao método *Tight-Binding* que foi posteriormente implementado em forma computacional por Papaconstantopoulos *et al.* Trata-se de uma parametrização *Tight-Binding* dos estados eletrônicos de sólidos cujos parâmetros são obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios (ou *ab-initio*) baseados na formulação do Funcional da Densidade para vários tipos de estruturas.

Após tratarmos dos cálculos das interações entre átomos (método *Tight-Binding*), enfocaremos a evolução dinâmica do sistema abordando as principais idéias da dinâmica molecular, seus domínios de validade, limitações e o algoritmo de integração do tempo. Em seguida, unimos a dinâmica molecular aos cálculos das interações (dinâmica molecular *Tight-Binding*) para que se possa compreender todo o procedimento computacional para fazer as simulações. Nos apêndices complementares a este capítulo, temos um exemplo de um cálculo de um parâmetro Slater-Koster, algumas técnicas computacionais que viabilizam o estudo de sistemas com muitos átomos, a demonstração do teorema de Hellmann-Feynman para o cálculo das forças, os parâmetros Slater-Koster do cobre e ouro utilizados neste trabalho e aspectos técnicos do programa utilizado (TBMD - *Tight-Binding Molecular Dynamics*) com um exemplo de cálculo.

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 do estado sólido quântica. Teve como marco inicial o trabalho de Bloch [71], no qual ele constata que numa rede cristalina os átomos estão muito separados dos seus vizinhos, ou seja 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 os átomos isolados. Portanto, Bloch supõe que a função

de onda de um elétron dentro da célula unitária pode ser escrita como uma combinação linear de funções atômicas centradas sobre as posições atômicas da seguinte forma:

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

Nesta equação, \vec{R} é a posição do átomo, φ_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. 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 φ_j são funções atômicas que possuem uma dependência angular do tipo: $\varphi_j(\vec{r}) Y_l^m(\theta, \varphi)$ 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 [72], através da seguinte expressão:

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

onde 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:

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

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:

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

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 $\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'} = E_i(\vec{k}) \sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(\vec{k}) C_{ij'}$. 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 não existir inversa de $H - E_i(\vec{k})S$ 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} de alta simetria da rede considerada. 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 a partir de medidas experimentais (tais como, constantes elásticas ou espectro de fônons) ou através de métodos 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:

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}' - \vec{R})} \int \varphi_j^*(\vec{r} - \vec{R}) \hat{H} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}') d^3 r. \quad (2.7)$$

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

Considerando $\vec{R}'' = \vec{R}' - \vec{R}$ e sabendo que o hamiltoniano é invariante por translação: $\hat{H}(\vec{r} - \vec{R}) = \hat{H}(\vec{r})$,

$$H_{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \hat{H} \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3 r = \sum_{\vec{R}''} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}''} h_{jj'}(\vec{R}''). \quad (2.9)$$

$$S_{jj'}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} s_{jj'}(\vec{R}''). \quad (2.10)$$

Neste caso, podemos observar que as funções $\varphi_j^*(\vec{r})$ e $\varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'')$ não são ortonormais, portanto temos que $s_{jj'}(\vec{R}'') \neq 1$. O hamiltoniano \hat{H} pode ser escrito como:

$$\hat{H} = \hat{T} + \sum_{\vec{R}} V(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.11)$$

onde \hat{T} representa o operador de energia cinética e $V(\vec{r} - \vec{R})$ representa o potencial centrado no átomo em \vec{R} . Reescrevendo 2.11,

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\vec{r}) + V(\vec{r} - \vec{R}'') + \sum_{\vec{R} \neq 0, \vec{R}''} V(\vec{r} - \vec{R}). \quad (2.12)$$

Supondo que a função de onda atômica $\varphi_j(\vec{r})$ é uma autofunção de $H = T + V(\vec{r})$ tal que $[T + V(\vec{r})]\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j^0 \varphi_j(\vec{r})$, temos:

$$h_{jj'}(\vec{R}'') = \epsilon_j^0 s_{jj'}(\vec{R}'') + \int \varphi_j^*(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}'') \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r + \sum_{\vec{R} \neq \vec{R}''}^N \int \varphi_j^*(\vec{r}) V(\vec{r} - \vec{R}) \varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'') d^3r. \quad (2.13)$$

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. É o fator que contém todos os efeitos dos potenciais distantes sobre a célula central, isto é, contém todos os efeitos dos campos cristalinos ou ainda, representa a energia requerida para colocar um elétron em um orbital específico (*on-site*);
- Dois centros: o local do potencial é o mesmo de uma função de onda, enquanto a outra função de onda está em outro sítio. É o termo de sobreposição (*overlap*) ou mistura entre orbitais atômicos centrados em diferentes sítios;
- Três centros: locais diferentes para o potencial e as funções de onda. Trata-se da quantidade relacionada a sobreposição entre sítios via o potencial e conseqüentemente é o termo que define a largura das bandas (*hopping*).

Nas refs. [3, 73] é tratado o caso mais simples, considerando somente um átomo por célula unitária e um orbital por sítio mostrando a forma dos três termos acima.

2.2 Parametrização de Slater-Koster

Diante dessas dificuldades inerentes à resolução da equação secular representando as autofunções como uma combinação linear de orbitais atômicos, Slater e Koster em 1954 [74] 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.

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 [75]. 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,

$$E_{jj'}(\vec{k}) = H_{jj'} = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} \int \varphi_j^*(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')\varphi_{j'}(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r. \quad (2.14)$$

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 Slater e Koster utilizaram em *j* e *j'* a letra *s* para denotar um orbital deste tipo, *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: σ ($m_l = 0$), π ($m_l = \pm 1$) e δ ($m_l = \pm 2$).

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: $V_{ss\sigma}$, $V_{sp\sigma}$, $V_{pp\sigma}$, $V_{pp\pi}$, $V_{sd\sigma}$, $V_{pd\sigma}$, $V_{pd\pi}$, $V_{dd\sigma}$, $V_{dd\pi}$ e $V_{dd\delta}$. 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 calculamos a energia dada pela interação entre dois orbitais *p_x*, correspondendo a

$E_{xx'}$ na notação do trabalho original deles.

Nos anos 80, Papaconstantopoulos elaborou um handbook [76] 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.

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 *Tight-Binding* de Energia Total (NRL-TBTE)

Existem muitas formulações *Tight-Binding* [77], porém nos últimos anos com o advento dos cálculos de energia total e a preocupação com a transferabilidade destes parâmetros para diferentes estruturas, Papaconstantopoulos et al. [77–80] desenvolveram uma versão deste método na qual estes parâmetros tem forma analítica e são escolhidos para reproduzir uma grande variedade de estruturas. Esta nova formulação é conhecida por NRL-TBTE, pois foi desenvolvida no Naval Research Laboratory nos Estados Unidos e é uma formulação *Tight-Binding* de energia total.

Esta nova formulação é baseada na teoria do Funcional da Densidade (DFT) [81–84] que é conhecida como uma das teorias quânticas mais bem sucedidas e populares atualmente. Devido sua enorme importância, o seu criador Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química de 1998 [83]. 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 aplicação¹. A formulação do funcional da densidade nos permite escrever a energia total de um cristal como uma soma sobre as energias de bandas somadas a um termo que depende somente da densidade de carga, ou seja:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i)\varepsilon_i + F[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = E_{banda} + E_{residual}, \quad (2.15)$$

onde $E_{residual}$ é uma energia residual, isto é, uma energia que não está incluída na soma sobre todos os autoestados ocupados e a densidade $n(\vec{r})$ elétrons não-interagentes pode ser escrita como uma soma sobre os estados ocupados, tal que:

¹No próximo capítulo sobre cálculo de primeiros-princípios, trataremos mais formalmente como calcular a energia total baseada na teoria do funcional da densidade

$$n(\vec{r}) = \sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.16)$$

sendo que ε_F é a energia de Fermi, definida através do número de elétrons do sistema por: $\sum_i f(\varepsilon_F - \varepsilon_i) = N_e$. 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.

Esta formulação permite um deslocamento arbitrário no potencial Kohn-Sham. Se acrescentarmos um termo V_0 ao potencial sem alterar as funções de onda e densidade, escolhendo $V_0 = E_{residual}/N_e$ que convenientemente permite cancelar a $E_{residual}$ no cálculo da energia total, podemos reescrever $E[\vec{R}_i, n(\vec{r})]$ da seguinte forma:

$$E[\vec{R}_i, n(\vec{r})] = \sum_i f(\varepsilon'_F - \varepsilon'_i) \varepsilon'_i, \quad (2.17)$$

onde $\varepsilon'_i = \varepsilon_i + V_0$ e $\varepsilon'_F = \varepsilon_F + V_0$ são respectivamente os autovalores e a energia de Fermi modificados. Portanto, nesta formulação toda parametrização é feita para calcular a energia de banda que conseqüentemente nos permite calcular a energia total.

O efeito da mudança nos autovalores pode ser compensado pela mudança dos parâmetros on-site. 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:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} q_{j'} \exp[-\lambda_{j'}^2 R_{ij}] F_C(R_{ij}), \quad (2.18)$$

onde i' e j' denota o tipo de átomo nos sítios i e j , λ 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:

$$F_C(R) = \frac{1}{1 + \exp[(R - R_0)/l]}. \quad (2.19)$$

Para ouro e cobre, por exemplo, $R_0 = 12,5a_0$ e $l = 0,25a_0$ onde a_0 é o raio de Bohr. Temos então que os termos *on-site* para o átomo i têm a seguinte forma:

$$h_{i\alpha} = a_{i'\alpha} + b_{i'\alpha} \rho_i^{2/3} + c_{i'\alpha} \rho_i^{4/3} + d_{i'\alpha} \rho_i^2, \quad (2.20)$$

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

$$P_\gamma(R) = (e_\gamma + f_\gamma R + g_\gamma R^2) \exp[-h_\gamma^2] F_C(R), \quad (2.21)$$

onde γ 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 (2.20) com dezessete parâmetros requeridos para descrevê-los. De forma similar, há dez parâmetros de *hopping* e dez de *overlap* (2.21) 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. Quando o ajuste está completo ele reproduz as energias totais e as bandas de energias com erro *rms* de aproximadamente 0,5 mRy e 5,0 mRy respectivamente no caso monoatômico. Já para compostos binários esses erros são de 1 mRy e entre 20 e 50 mRy.

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 [85]. 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 [79, 80], entre outras grandezas abrangendo vários tipos de materiais.

A partir do momento que acrescentamos a dinâmica ao sistema através de técnicas de dinâmica molecular (por exemplo), podemos ampliar este estudo também às propriedades mecânicas dos materiais, tais como: evolução estrutural sob tensão, forças sustentadas em diferentes tipos de geometria [49, 50], sistemas sob pressão [88] ou ainda, analisar a dependência com a constante de rede, calcular o deslocamento médio quadrático ou o coeficiente de expansão térmica [89], etc. Nas seções seguintes, trataremos sobre como implementar dinâmica molecular em um esquema *Tight-Binding*.

2.4 Dinâmica molecular clássica

É uma técnica de simulação computacional na qual a evolução temporal de partículas (átomos ou moléculas) interagentes é feita pela integração das equações de movimento, ou seja, dada uma configuração inicial de posições e velocidades, a evolução temporal é "por princípio"(desprezando erros de aproximação de cálculo na trajetória) completamente determinada. Considerando um sistema de N partículas, volume V e energia E constantes (*ensemble* microcanônico), as equações do movimento obedecem as leis de Newton:

$$\vec{F}_i(\vec{r}_i) = m_i \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i = -\nabla_i \sum_{j=1}^N U(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|), \quad (2.22)$$

onde m_i é a massa da i -ésima partícula e U é um potencial de interação.

Um aspecto importante da dinâmica molecular é o potencial utilizado. Através do potencial, derivam-se as forças (equação 2.22) que constituirão as equações do movimento que são discutidas na próxima seção. Portanto, a escolha do potencial está intimamente ligada ao tipo de problema a ser estudado. Quanto mais próximo o potencial escolhido 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 [90], potenciais de muitos corpos tais como Stillinger-Weber [91] ou Tersoff [92] para semicondutores ou o potencial de Cleri-Rosato [93] para ligas metálicas. Todos os parâmetros que descrevem estes potenciais são parâmetros empíricos ou obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios.

A dinâmica molecular também pode ser feita em outros *ensembles* além do microcanônico e com dinâmica amortecida onde o sistema perde energia devido a um fator de fricção iônica (resfriamento simulado ou *annealing*). 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*. Neste sentido, pode-se dizer que dinâmica molecular é um método de mecânica estatística, pois a medida de uma grandeza física é simplesmente obtida como uma média aritmética dos valores instantâneos assumidos em vários instantes durante a simulação [94]. Portanto, seja $A(t)$ uma grandeza estatística qualquer, ela pode ser obtida através da equação abaixo:

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t), \quad (2.23)$$

onde t é tempo de cada passo da simulação e N_T é o número de passos que constituem o tempo total da simulação. A equação acima estabelece que o tempo total da simulação deva 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.

Entretanto, a seguinte questão pode ser levantada: como podemos usar as leis de Newton para descrever o movimento dos átomos se um sistema em escala atômica obedece às leis da mecânica quântica, no qual a equação de Schrödinger determina a sua dinâmica? Considerando o comprimento de onda térmico de De Broglie,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi^2 \hbar^2}{Mk_B T}}, \quad (2.24)$$

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 para sistemas muito leves tais como H_2 , He e Ne ou para baixas temperaturas (onde ocorre vários fenômenos quânticos) a validade da aproximação clássica é questionável.

2.5 Algoritmo de integração do tempo

Considerando as equações 2.22 e 2.23, podemos observar que é necessário algum método de integração numérica para se obter a posição das partículas em relação ao tempo da simulação. O algoritmo de Verlet é um dos algoritmos mais utilizados para este propósito.

Este algoritmo é baseado no método das diferenças finitas que consiste em discretizar o tempo de tal forma que o intervalo Δt considerado seja muito menor do que o tempo total da simulação. Ou seja, sabendo as posições iniciais das partículas em um tempo t , pode-se obter a posição seguinte $t + \Delta t$ e assim fazendo sucessivas iterações, pode-se obter a trajetória da partícula durante toda simulação.

Considerando um intervalo Δt discreto a idéia do algoritmo de Verlet [95] consiste em expandir a posição da partícula em dois instantes distintos $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$ em uma série de Taylor:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) + \dots \quad (2.25)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \Delta t \frac{d}{dt} \vec{r}_i(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2}{dt^2} \vec{r}_i(t) + \dots \quad (2.26)$$

Somando e subtraindo 2.25 e 2.26 e desprezando os termos de ordem superior a $(\Delta t)^3$, obtemos:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = -\vec{r}_i(t - \Delta t) + 2\vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2, \quad (2.27)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.28)$$

onde as derivadas primeira e segunda da posição em relação ao tempo são respectivamente a velocidade $\vec{v}_i(t)$ e a aceleração $\vec{a}_i(t)$.

Portanto, obtemos em 2.27, a expressão que permite calcular através de sucessivas iterações a posição da partícula em qualquer tempo (dado uma posição inicial) durante toda sua trajetória, ou seja, tendo a posição inicial $\vec{r}_i(t_0)$ pode-se obter a nova posição da partícula e através de 2.28 podemos calcular sua velocidade.

Este algoritmo é de fácil implementação e reversível no tempo, isto é, suas posições são definidas simetricamente ($\vec{r}_i(t - \Delta t)$ e $\vec{r}_i(t + \Delta t)$). No entanto podemos constatar que existem erros devido ao truncamento da série da ordem de Δt^4 para a posição e Δt^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 Δt . É importante salientar que estas fontes de erros se tornam críticas na medida em que se propagam pela simulação, ou seja, após várias iterações. Portanto, Δt deve ser escolhido de acordo com a precisão que se deseja obter.

Uma forma equivalente ao algoritmo de Verlet que diminui os erros de arredondamento, chama-se esquema de Velocidade-Verlet [95]. Neste esquema, além da posição, deve-se informar a velocidade inicial de cada partícula. Outra vantagem adicional desta implementação, é que sabendo as velocidades iniciais

de todas as partículas, pode-se determinar a temperatura inicial do sistema e conseqüentemente sua energia cinética utilizando o teorema da equi-partição de energia. Ou ao contrário, dada uma temperatura pode-se determinar aleatoriamente segundo alguma distribuição (Maxwell-Boltzman, por exemplo) os valores das velocidades vinculadas à temperatura do sistema. Este esquema é facilmente dedutível das equações acima e pode ser sintetizado em quatro equações:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i \Delta t + \frac{\vec{a}_i(t) \Delta t^2}{2}, \quad (2.29)$$

$$\vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t) \Delta t}{2}, \quad (2.30)$$

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \frac{F_i(\vec{r}_i(t + \Delta t))}{m_i}, \quad (2.31)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t) \Delta t}{2}, \quad (2.32)$$

onde F_i é dado pela equação 2.22. Supondo que o sistema está no espaço tridimensional, nesta configuração são necessárias três coordenadas para cada posição, velocidade e aceleração, totalizando nove variáveis por partícula em cada passo da simulação.

No caso de um sistema com dinâmica amortecida (ou *annealing*), podemos utilizar um recurso conhecido como o rescalamento das velocidades. Este método consiste em multiplicar ao final de cada passo de tempo discreto da simulação, um parâmetro γ de fricção iônica (dissipativo) pela velocidade de cada átomo. Fazendo isso, podemos diminuir ou aumentar a energia cinética do sistema e conseqüentemente a temperatura, em uma taxa controlada. Neste caso, a energia total do sistema não se conserva.

2.6 Dinâmica molecular *ab-initio* e *Tight-Binding*

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 (no esquema de Velocidade-Verlet) são obtidas a partir de cálculos de estrutura eletrônica. 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 partículas em um tempo total de simulação na ordem de nanosegundos (10^{-9} s), já por métodos de dinâmica molecular *ab-initio* o número de partículas é em torno de algumas centenas e o tempo total de simulação é na ordem de picossegundos (10^{-12} s).

Neste contexto, a dinâmica molecular *Tight-Binding* constitui um método promissor, 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. Além disso, devido a parametrização de diversas grandezas que são obtidas a partir de

cálculos *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 poucos átomos, etc.

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

1. A partir da geometria do sistema, define-se as posições atômicas, supercélula e as condições periódicas de contorno (apêndice B).
2. A partir das posições atômicas, calcula-se o hamiltoniano do sistema.
3. Calcula-se o estado eletrônico fundamental através dos autovalores e autovetores do hamiltoniano.
4. Através dos autovetores, calculam-se as forças sobre todos os átomos utilizando o teorema de Hellmann-Feynman (apêndice C).
5. Finalmente, com as forças encontradas pode-se integrar as equações de movimento dos íons através do esquema de Velocidade-Verlet e encontrar as novas posições atômicas.

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), no qual 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. Nos casos da parametrização do cobre e ouro (apêndice D) o ajuste feito para diferentes estruturas permite uma variação do parâmetro de rede de 1,74 Å até 2,93 Å para o cobre e 2,06 Å até 3,01 Å para o ouro numa estrutura fcc. 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 [96]. Alguns detalhes técnicos sobre o programa usado para fazer os cálculos (TBMD - *Tight-Binding Molecular Dynamics*) assim como um exemplo de uma simulação podem ser encontrados no apêndice E.

Capítulo 3

Cálculos de Primeiros-Princípios

O cálculo de primeiros-princípios ou *ab-initio* é considerado o estado da arte no estudo de materiais, porque é baseado nos princípios da mecânica quântica sem utilizar nenhum dado obtido empiricamente. A teoria quântica por sua vez, tem demonstrado ser uma das teorias mais bem sucedidas para explicar uma larga variedade de fenômenos, desde demonstrar e prover uma descrição fundamental dos níveis de energias atômicos, a ligação covalente, distinguir materiais metálicos e isolantes, assim como prever o raio giromagnético do elétron concordando com a experiência no limite da medida experimental com uma dezena de algarismos significativos. A habilidade da mecânica quântica em obter a energia total de um sistema de um átomo é um dos mais precisos testes da sua força e utilizando algumas regras pode-se estender este cálculo para um sistema de muitas partículas calculados a partir do hamiltoniano de uma partícula, descrevendo corretamente diversas propriedades de agregados de átomos, sendo confirmada dia após dia experimentalmente [97].

Neste capítulo, introduziremos os princípios relacionados a como calcular a energia total dos sistemas aqui considerados, apresentando todas as técnicas e aproximações para obtê-la termo a termo. Primeiramente, através da aproximação de Born-Openheimer mostraremos que é possível calcular a energia total a partir do hamiltoniano dos elétrons de valência somado a energia cinética dos núcleos e o potencial de interação entre caroços. A partir daí, o problema consiste em calcular o hamiltoniano eletrônico desses sistemas. Os cálculos das energias eletrônicas são suportados pela teoria do funcional da densidade que é fundamentada no fato de que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica e que a energia do estado fundamental é um mínimo para a densidade exata. Ou seja, ao invés de calcular a função de onda de muitos corpos se substitui o problema pela resolução da equação de Schrodinger de uma partícula na qual uma função de onda auxiliar (Kohn-Sham) é calculada a partir da densidade eletrônica do mínimo de energia que é obtida de forma autoconsistente. Os termos de troca e correlação, que são por princípio, os únicos funcionais não-exatos, são calculados pelas aproximações de densidade local que estende a densidade eletrônica local para todo o sistema e de gradiente generalizado que corrige a aproximação local acrescentando a variação da densidade em torno da densidade local. Para

a maioria dos problemas estudados no contexto da teoria do funcional da densidade não há alterações significativas na densidade dos caroços (núcleos mais elétrons fortemente presos a este núcleo). Portanto, torna-se natural tratar somente os elétrons de valência que são os responsáveis por descrever as ligações químicas de todo o sistema e a interação entre esses elétrons e os caroços é descrita pela teoria do pseudopotencial que é justificada no aspecto que se necessita de muitas ondas planas para descrever a função de onda de valência em regiões próximas ao caroço, o que demanda muito esforço computacional. Diante disso, foi proposto substituí-la por uma pseudofunção que conserva todos os aspectos que a torna válida dentro dos limites da mecânica quântica, sendo no entanto, mais suave e melhor tratável numericamente. Daremos especial enfoque aos pseudopotenciais de norma-conservada por serem os utilizados neste trabalho, discutindo suas propriedades. Em seguida, falaremos sobre o método do gradiente conjugado que é utilizado para minimizar as forças quânticas obtidas via teorema de Hellman-Feynman, relaxando a estrutura para uma estrutura de mínimo local.

Nos apêndices complementares a este capítulo, seguindo a mesma ordem adotada no desenvolvimento da teoria, primeiro discutiremos como é feito o desacoplamento entre os hamiltonianos eletrônico e nuclear, no apêndice seguinte demonstraremos os dois teoremas que fundamentam a teoria do funcional da densidade e introduziremos algumas particularidades do pacote SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) utilizado para fazer os cálculos de estrutura eletrônica e a relaxação das forças (respectivamente apêndices F, G e H). Primeiro, no apêndice H, trataremos da forma utilizada para tratar a função de onda como uma combinação de orbitais localizados descritos numericamente, assim como as consequências de confinar um orbital e que tipos de testes devem ser feitos para garantir a qualidade dos cálculos. Além disso, mostraremos como são calculados os termos no espaço real e recíproco e como se converge para a densidade de mínimo de acordo com a precisão desejada. Nos apêndices seguintes, apresentamos os pseudopotenciais do cobre e ouro e os testes de convergência feitos para verificar a qualidade dos nossos cálculos (apêndices I e J).

3.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Nosso problema aqui consiste em resolver a equação de Schrodinger independente do tempo para um sistema de N elétrons e M núcleos interagentes,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

onde \hat{H} é operador hamiltoniano total (não-relativístico), $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de onda de muitas partículas de estado do sistema, E é a energia total do sistema e $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ representam as posições dos elétrons e núcleos respectivamente. Escrevendo o hamiltoniano em termo dos operadores, temos que:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}, \quad (3.2)$$

sendo respectivamente \hat{T}_N e \hat{T}_e os operadores de energia cinética dos núcleos e elétrons, \hat{V}_{Ne} o potencial atrativo dado pela interação elétron-núcleo e os potenciais repulsivos de interação elétron-elétron (\hat{V}_{ee}) e núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}).

A aproximação de Born-Openheimer consiste basicamente em separar o movimento nuclear do eletrônico assumindo que como a massa dos núcleos é muito maior que a dos elétrons, os elétrons sentem instantaneamente a interação com núcleos, já que os núcleos se movem bem mais lentamente. Em outras palavras, pode-se dizer que os elétrons movem-se em um campo com núcleos fixos. Considerando a massa dos núcleos infinita, temos que a energia cinética dos núcleos é muito menor que os outros termos, de tal forma que a equação 3.2 pode reescrita como:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_{NN}, \quad (3.3)$$

onde \hat{H}_{ele} é o hamiltoniano eletrônico do sistema. Portanto, considerando a energia cinética dos núcleos desprezível, o hamiltoniano total anterior pode ser reescrito em termos do hamiltoniano eletrônico somado a um potencial dado pela interação dos núcleos.

O hamiltoniano eletrônico comuta com as posições nucleares $[\hat{H}_{ele}, \vec{R}] = 0$ de tal forma que podem ser diagonalizados simultaneamente, isto é $\hat{H}_{ele}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ onde $\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de estado eletrônica e $\epsilon_m(\vec{R})$ sua respectiva energia numa dada configuração de posições nucleares dada por \vec{R} . Considerando o conjunto completo das funções de onda de muitas partículas $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ que pode ser escrita como uma função de estado completa tal que $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ com $\chi(\vec{R})$ sendo os coeficientes da expansão dependentes explicitamente de \vec{R} . O hamiltoniano total pode ser desacoplado em dois hamiltonianos, desde que a função de onda de muitas partículas cumpra alguns requisitos que não invalidem esse desacoplamento. Nestes dois hamiltonianos, separamos o movimento de núcleos e elétrons que podem ser escritos da seguinte forma:

$$\hat{H}_{ele}\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = E_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.4)$$

$$\hat{H}_{nucl}\chi_n(\vec{R}) = (\hat{T}_N + E_m(\vec{R}))\chi_{mn}(\vec{R}) = E_{mn}(\vec{R})\chi_{mn}(\vec{R}), \quad (3.5)$$

onde \hat{H}_{ele} é o hamiltoniano eletrônico do sistema calculado para um \vec{R} fixo e \hat{H}_{nucl} é o hamiltoniano nuclear. A energia $E_m(\vec{R})$ que é a energia total para núcleos fixos é dado pela soma dos autovalores eletrônicos $\epsilon_m(\vec{R})$ somado ao potencial de interação núcleo-núcleo e a energia total $E_{mn}(\vec{R})$ é calculada como a soma da energia total para núcleos fixos somado a energia cinética dos núcleos. No apêndice F, discutimos com mais detalhes o desacoplamento acima e alguns limites de validação da aproximação de Born-Openheimer.

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

Separamos o hamiltoniano em um eletrônico e nuclear, mas ainda temos o problema de como calcular a função $\psi_m(\vec{r})$, já que trata-se de uma função de onda de muitas partículas sendo dificilmente tratável usá-la para calcular os observáveis físicos. A teoria do funcional da densidade apresenta-se como uma forma de substituir o problema de calcular $\psi_m(\vec{r})$ pelo cálculo da densidade eletrônica de mínimo do sistema de forma auto-consistente, fundamentada no fato de que a densidade determina univocamente a energia do estado fundamental do sistema. Para tanto, Hohenberg e Kohn [81, 83] propuseram dois teoremas que alicerçam a teoria do funcional da densidade:

- (i) O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.
- (ii) A energia do estado fundamental é um mínimo para a densidade exata.

A demonstração desses teoremas pode ser encontradas no apêndice G. A partir deste resultado, podemos escrever a energia eletrônica do sistema em função da densidade da seguinte maneira:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{Ne} | \psi \rangle, \quad (3.6)$$

que pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + \int \rho(\vec{r}) E_{XC}(\rho(\vec{r})) d^3r + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r}) d^3r, \quad (3.7)$$

onde $T_0[\rho]$ é a energia cinética de elétrons não-interagentes, o segundo termo é a energia de troca e correlação de um sistema de elétrons interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$ junto a correção da energia cinética que é o único funcional que não é exato, em seguida temos o termo de Coulomb ou Hartree que consiste na interação coulombiana clássica entre elétrons e por último o potencial externo o qual os elétrons estão sujeitos dado pela interação com os núcleos. Podemos observar que na equação acima, a soma dos três primeiros termos é um funcional universal, sendo válida para qualquer sistema coulombiano, enquanto o potencial externo depende do sistema estudado podendo ainda incluir campos externos aplicados ao sistema.

Portanto, para obtermos a energia do estado fundamental do sistema basta minimizar variacionalmente a energia eletrônica em função da densidade considerando como vínculo a condição de que a carga eletrônica total seja fixa, ou seja, $\int \rho(\vec{r}) d^3r = N$ tal que N é o número de elétrons do sistema. Temos que:

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d^3r - N \right] \right) = 0. \quad (3.8)$$

Substituindo 3.7 na equação acima obtemos:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left[\frac{\delta T_0}{\delta\rho} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v(\vec{r}) - \mu \right] d^3r = 0, \quad (3.9)$$

o segundo termo acima é conhecido como o potencial de troca-correlação.

Para resolver o problema acima e encontrar a energia no estado fundamental, Kohn e Sham [82, 83] propuseram uma estratégia que consiste em introduzir uma nova função de onda auxiliar ϕ_i conhecida como função de Kohn-Sham, de tal forma que a densidade de carga pode ser calculada como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.10)$$

assim como a energia cinética de elétrons não-interagentes dada por $T_0 = \frac{1}{2} \sum_i \int \phi_i^* \nabla^2 \phi_i d^3r$. Agora, podemos resolver a equação 3.9 reescrevendo-a em termos de uma equação de Schrodinger de uma partícula não-interagente sujeito a um potencial de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r}) \Rightarrow \hat{h}^{KS} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i(\vec{r}), \quad (3.11)$$

onde \hat{h}^{KS} e ϵ_i são o hamiltoniano e autovalores de Kohn-Sham. O potencial de Kohn-Sham é dado pela soma dos potenciais de troca-correlação, de Coulomb e o potencial externo, ou seja:

$$v^{KS} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta\rho} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' + v(\vec{r}). \quad (3.12)$$

Vemos que v^{KS} depende da densidade $\rho(\vec{r})$ que por sua vez também depende de v^{KS} , portanto temos que a solução da equação 3.11 pode ser obtida através de um ciclo de autoconsistência (ciclo de Kohn-Sham). Partindo de um valor inicial para $\rho(\vec{r})$, dado por exemplo, pela densidade dos orbitais atômicos, podemos obter v^{KS} e com isso calcular 3.11 obtendo as funções de onda Kohn-Sham ϕ_i que serão usadas para calcular uma nova densidade eletrônica através de 3.10. A partir dessa densidade eletrônica, podemos impor um critério de convergência ao comparar a densidade anterior com a nova densidade calculada a partir de uma mistura das densidades. Se esse critério não tiver sido atingido, usamos esta nova densidade para calcular um novo potencial v^{KS} que por sua vez será usado novamente em 3.11, obtendo uma nova densidade consistentemente até que esta satisfaça o critério de convergência. A partir desta densidade mínima calculamos cada funcional da energia (observáveis físicos), obtendo com isso a energia fundamental do sistema. O procedimento do ciclo autoconsistente descrito acima pode ser visto no diagrama da Fig. 3.1.

Como foi dito anteriormente a energia de troca-correlação é o único funcional que não é exato necessitando de aproximações para calculá-la. A primeira aproximação é a de densidade local (LDA), na qual a energia de troca-correlação para um gás de elétrons de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ para um dado \vec{r} é assumida como igual a energia de troca-correlação de um gás de elétrons homogêneo com mesma densidade variando suavemente nas proximidades de \vec{r} :

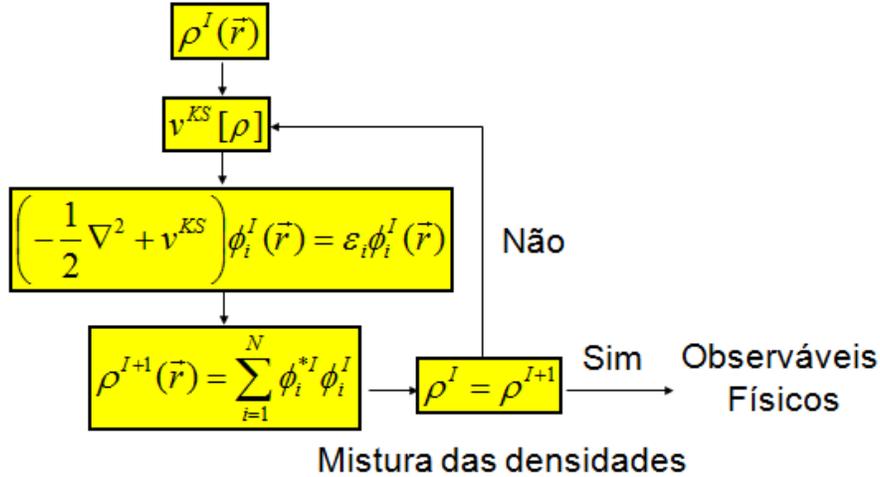


Figura 3.1: Ciclo de autoconsistência de Kohn-Sham.

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}^h(\rho(\vec{r})) d^3 r, \quad (3.13)$$

onde ϵ_{XC}^h é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$. Este termo pode ser escrito como a soma dos termos de troca e correlação. O termo de troca pode ser obtido facilmente [73] e o termo de correlação é complexo e inexato até no caso homogêneo. Entretanto, Ceperley e Alder [98] fizeram uma simulação de Monte Carlo quântico para um gás de elétrons homogêneo e interagente e obtiveram a correlação com alta precisão para várias densidades. Neste trabalho, utilizamos a parametrização de Ceperley Alder para os cálculos usando a aproximação de densidade local (LDA).

Há situações na qual a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ não é suficientemente uniforme para se utilizar a aproximação de densidade local. Um refinamento desse método é expressar $E_{XC}[\rho]$ em termos do gradiente da densidade de carga total. Esta aproximação é conhecida como expansão generalizada em termos de gradiente (GGA) e pode ser escrita como:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d^3 r. \quad (3.14)$$

Existem várias propostas para este funcional, neste trabalho utilizaremos esta aproximação baseado nos trabalhos de Perdew-Burke-Erzenhof [99].

3.3 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Para a maioria dos problemas no contexto da DFT, podemos separar a densidade de carga dos elétrons de valência e de caroço (núcleo mais os elétrons que estão fortemente presos a este núcleo). Quando partimos de uma função de onda escrita como uma combinação linear de orbitais atômicas e formamos

as ligações químicas calculando a densidade de mínimo, percebemos que a densidade de caroço não é afetada. Portanto, torna-se natural separar o sistema em caroço e os elétrons de valência, de tal forma que os orbitais de Kohn-Sham obtidos a partir do ciclo de autoconsistência mostrado anteriormente são escritos somente para representar os elétrons de valência.

Para descrever os orbitais de valência necessita-se de um número muito grande de ondas planas na base, próximo a região do caroço devido a forte oscilação (muitos nós) dada pelo potencial iônico. Esta descrição com muitas ondas planas demanda muito esforço computacional. A proposta do método do pseudopotencial é trocar o sólido original por pseudo-elétrons de valência que experimentam o mesmo potencial fora da região de caroço como os elétrons originais, porém com um pseudopotencial bem mais fraco na região do caroço sendo descrito de forma suave com menos ondas planas, mas que descreve todas as características dos elétrons de valência movendo pelo sólido como pode ser visto na Fig. 3.2.

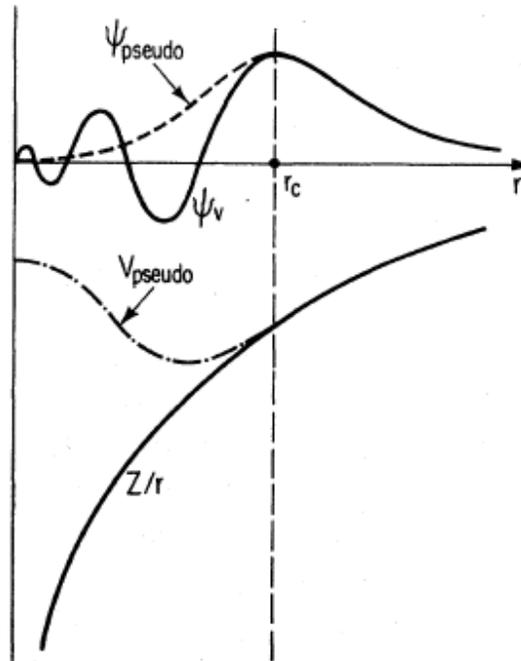


Figura 3.2: Representação da função *all electron* (linhas sólidas) junto a pseudofunção (linhas pontilhadas) e os seus respectivos potenciais [97].

Partindo de um ponto de vista histórico, Herring em 1940 propôs diminuir o número de ondas planas na base, escrevendo uma nova função de onda (OPW - onda plana ortogonalizada) como uma superposição das ondas planas de valência e os orbitais de caroço, impondo que as ondas planas de valência fossem ortogonais aos estados de caroço de forma a diminuir o número de ondas planas. Embora este método tenha sido considerado um progresso em relação a representar as funções de onda somente por ondas planas, percebeu-se que os termos de ortogonalização que aparecem na equação secular assumem formas complicadas, tornando os cálculos trabalhosos. No entanto, em 1959 Philips e Kleiman e outros

autores, mostraram usando ondas planas que é possível obter os mesmos autovalores da equação secular do método OPW de uma forma simples, escrevendo a OPW e pseudopotencial utilizando uma forma suave e com operadores de projeção para escrevê-los. Este método que é o propriamente dito, método do pseudopotencial, no entanto apresentava um problema: a não conservação da carga de valência.

Os pseudopotenciais *ab-initio* de norma conservada mais comumente usados nos cálculos com DFT são as formulações de Bachelet, Hamann e Schluter (BHS) [100] e de Troullier Martins (TM) [101] cujo procedimento para construção desses potenciais foi proposta por Zunger e Cohen [102]. Nesta proposta, utiliza-se a equação inversa do tipo Schrodinger (parte radial) para o íon livre com a inclusão do pseudopotencial (em unidades atômicas):

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ps}^l(r) \right] P_{ps,l}(r) = \epsilon_l P_{ps,l}(r). \quad (3.15)$$

Escrevendo $V_{ps}^l(r)$ temos que:

$$V_{ps}^l(r) = \epsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{P_{ps,l}''(r)}{2P_{ps,l}(r)}, \quad (3.16)$$

onde V_{ps}^l é uma componente do pseudopotencial para um dado valor de l , ϵ_l é o autovalor da energia de valência associada ao número quântico orbital l , $P_{ps,l}$ e $P_{ps,l}''$ são a pseudofunção radial e sua segunda derivada respectivamente.

A idéia da formulação consiste em obter a pseudofunção apropriada tal que seja idêntica a função efetiva (*all electron*, ou seja, com todos os elétrons incluindo os do caroço) para r maior que o raio de corte, ou seja, $P_{ps,l}(r) = rR_l(r)$ para $r > r_C$ onde $R_l(r)$ é a parte radial da função de onda *all electron*, que pode ser obtida consistentemente via solução das equações de Kohn-Sham como mostrado anteriormente. Para $r < r_C$, temos que $P_{ps,l}(r) = r^{l+t} f(r)$ onde $f(r) = e^{\sum_{i=0}^n a_i r^i}$ define a forma da pseudofunção e o valor de t poderá ser 1 ou 2. No caso, $t = 2$, o pseudopotencial terá um comportamento assintótico do tipo $\sim 1/r^2$ enquanto para $t = 1$ o comportamento será $\sim 1/r$ dado pela razão entre $P_{ps,l}''(r)$ e $P_{ps,l}(r)$ na eq. acima. No esquema de Troullier Martins, impondo $a_i = 0$ tal que i seja ímpar, o pseudopotencial gerado é suave tornando-se bem comportado. Os coeficientes a_i é determinado a partir da coincidência da função verdadeira (all-electron) e da pseudofunção no ponto r_C , podendo exigir ainda a coincidência das primeiras e segundas derivadas. Temos também que a pseudofunção deverá conservar a norma, ou seja, ao ser integrada de $r = 0$ até r_C deverá ter o mesmo valor entre a função *all electron* e sua correspondente pseudofunção, conservando a carga.

Resumindo, as propriedades dos pseudopotenciais de norma conservada são as seguintes:

1. Os autovalores ϵ_i dos estados de valência devem ser iguais aos autovalores ϵ_i^{ps} do pseudopotencial;
2. As autofunções relativas a solução exata (all-electron) comparadas as do pseudopotencial devem ser iguais para $r > r_C$ o que pode ser observado na Fig. 3.2 acima, ou ainda, $P_{ps,l}(r) = rR_l(r)$ para $r > r_C$;

3. As integrais de 0 a r_C da solução exata devem ser iguais as obtidas com o pseudopotencial, ou seja o potencial eletrostático produzido pela pseudodensidade é o mesmo da densidade exata, ou seja a norma deve ser conservada: $\int_0^{r_C} |P_{ps,l}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_C} |rR_l(r)|^2 r^2 dr$;
4. A derivada logarítmica da pseudofunção deve ser igual a da função all-electron para $r = r_C$.

As condições (3) e (4) garantem a transferabilidade do pseudopotencial, o que significa que o uso do pseudopotencial pode ser usado para diferentes sistemas, tais como no bulk ou para um dímero, por exemplo. Estas condições podem ser resumidas em uma única identidade:

$$-2\pi \left[(rR)^2 \frac{d}{d\epsilon} \frac{d}{dr} \ln R \right]_{r_C} = 4\pi \int_0^{r_C} |R|^2 r^2 dr, \quad (3.17)$$

tal que R é a solução radial da equação de Schrodinger para energia ϵ . Como as funções de onda são normalizadas, dentro de uma esfera de raio r_C o lado direito da equação acima é igual tanto para a pseudofunção quanto para a função exata [73].

Conforme foi dito anteriormente, a idéia de se utilizar o pseudopotencial é para trabalharmos somente com os elétrons de valência, objetivando reproduzir a influência do caroço, partindo do princípio que a densidade de caroço não varia para os ambientes estudados na qual esta aproximação é válida. Para citar um contra-exemplo, no estudo de sistemas sob alta pressão, por exemplo, no qual os átomos estão tão próximos que a sobreposição das funções de onda de valência e caroço podem afetar a densidade de caroço, necessita-se de pseudopotenciais mais "duros" (com r_C menores) ou considerar todos os elétrons no cálculo. No entanto para os casos aqui, podemos dizer que o pseudopotencial iônico $V_{ps,ion}^l$ pode ser obtido subtraindo diretamente os termos relacionados a valência:

$$V_{ps,ion}^l(\vec{r}) = V_{ps}^l(\vec{r}) - \int d\vec{r}' \frac{\rho_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - v_{XC}(\rho_v). \quad (3.18)$$

O potencial de Hartree é linear na densidade, embora o potencial de troca-correlação não seja, mas assumindo que as densidades eletrônicas de caroço e valência não se superpõem muito, podemos dizer que $\rho(r)^2 = |\rho_c(r) + \rho_v(r)|^2 \approx \rho_c(r)^2 + \rho_v(r)^2$. Por outro lado, se houver uma superposição significativa entre as densidades de caroço e valência, neste caso é necessário fazer uma correção no potencial de troca-correlação conhecida como correção de caroço (*core correction*) [103].

3.4 Método do gradiente conjugado

O método do gradiente conjugado consiste em um procedimento para obtermos a estrutura de mínimo, através da relaxação das forças. A consequência da demonstração do teorema de Hellman-Feynman (apêndice C) no contexto dos cálculos de primeiros-princípios é que podemos escrever as forças entre os íons como:

$$F_A = -\nabla_{\vec{R}_A} E(\vec{R}_A) = \frac{\delta E}{d\vec{R}_A}, \quad (3.19)$$

onde \vec{R}_A são as posições dos íons e E a energia total que é um funcional da densidade eletrônica como mostrado acima. Como a energia total é composta por uma soma de várias energias calculadas de diferentes maneiras, obviamente a expressão da força é composta por vários termos [73] que não serão tratados aqui. No caso específico do pacote SIESTA, a expressão para o cálculo das forças pode ser encontrada na Ref. [104].

Após a determinação das forças, buscamos minimizar a energia em função das coordenadas iônicas. No caso do gradiente conjugado, a idéia geral é calcular o gradiente das forças para obter a informação sobre em qual direção a força decresce mais rapidamente e variar as posições iônicas nesta direção (relaxá-las). Após sucessivos passos de gradiente conjugado, o sistema evolui de tal forma que todos os íons estejam sujeitos a uma força inferior a um valor máximo estipulado tipicamente em 0,01 eV/Å atingindo uma estrutura de mínimo local. O maior atrativo do gradiente conjugado em relação a outros métodos de relaxação, tais como *steepest descent* ou resfriamento simulado (*annealing*) é que a velocidade de convergência neste método é muito maior [97].

Capítulo 4

Cadeias Atômicas Lineares em Nanofios de Cobre

Recentemente resultados teóricos e experimentais estabeleceram que nanofios de cobre evoluem para cadeia atômicas lineares quando puxados nas direções cristalográficas [100], [110] e [111] [3, 17, 105]. Neste capítulo, usando cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) nas aproximações de densidade local e gradiente generalizado (LDA e GGA), investigamos a estrutura eletrônica de nanofios de cobre obtidos a partir de simulações de dinâmica molecular *tight-binding*. Essas estruturas obtidas antes da ruptura foram usadas para iniciar o cálculo de primeiros-princípios, no qual puxamos quase-estaticamente os nanofios através da minimização das forças utilizando a técnica de gradiente conjugado, observamos também que as distâncias e as forças antes das rupturas estão em boa concordância com as obtidas com a dinâmica molecular *tight-binding* (TBMD), independente do funcional de troca-correlação usado. Finalmente, apresentamos uma análise detalhada da estrutura eletrônica de átomos selecionados da cadeia atômica linear e pontas antes da ruptura. Nossos resultados mostram que as propriedades eletrônicas são similares ao sólido volumétrico para átomos cuja coordenação é seis ou maior que seis. Entretanto, para átomos de coordenação menores procedentes das pontas e da cadeia atômica linear suas propriedades eletrônicas são caracterizadas por estados d e s localizados e deslocados para o nível de Fermi.

4.1 Evolução dinâmica

O estudo de nanofios de cobre sob estresse até a ruptura tem sido útil para obter informações de algumas propriedades mecânicas como o perfil de forças sob tensão e a observação da formação da cadeia atômicas linear [105]. Estas propriedades são muito importantes para determinar a possibilidade de usar estes nanofios como nanocontatos. Para este propósito, o TBMD é uma escolha razoável já que se trata de

um método de energia total que se situa entre os métodos empíricos e *ab initio* em termos de tempo computacional. É mais preciso do que métodos empíricos porque inclui a estrutura eletrônica usando uma configuração de parâmetros obtidas via cálculos de onda plana linear aumentada (LAPW) [80] e utiliza estes cálculos para obter as forças quanticamente. Por estas razões, o custo computacional baixo do TBMD comparado com métodos *ab initio* nos permite fazer simulações dinâmicas da ordem de centenas de picossegundos de tempo de simulação em temperaturas finitas.

Os parâmetros *tight-binding* foram calculados para muitos materiais e em diferentes estruturas para garantir alta transferabilidade. Por exemplo, a parametrização do molibidênio foi feita para ajustar as energias totais e estrutura de bandas para quatro volumes na estrutura cúbica de face centrada e para cinco volumes na cúbica de corpo centrado [80]. Usando estes parâmetros *tight-binding* para determinar a estrutura de mais baixa energia, Mehl e Papaconstantopoulos encontraram a estrutura chamada α -Mn com 29 átomos, uma estrutura não incluída na parametrização. Para casos não-cristalinos, os parâmetros *tight-binding* para ouro e cobre foram usados para estudar a fase líquida do ouro [106], nanofios de ouro [37, 49, 50] e nanofios de cobre [105] em boa concordância com cálculos *ab initio* e resultados experimentais.

Foram feitos cálculos TBMD de nanofios de cobre alongados ao longo das direções cristalográficas [100], [110] e [111]. O protocolo de simulação seguiu quatro passos: (i) resfriamento simulado partindo de 400 K até temperaturas menores que 50 K em 4, 10 e 5 ps com parâmetro de fricção iônica de 0,001, 0,0005 e 0,001 fs⁻¹ respectivamente para os nanofios [100], [110] e [111] para obter estruturas mais estáveis. Estas estruturas têm uma elongação inicial variando de 1,2 a 2,5% comparado ao sólido volumétrico; (ii) Estes nanofios são alongados por 0,40, 0,35 e 0,50 Å com suas temperaturas configuradas para 400 K; (iii) Novo resfriamento simulado é feito em 2, 5 e 3 ps para respectivamente as direções [100], [110] e [111]; (iv) Os passos (ii)-(iii) são repetidos até a quebra do nanofio. As equações de movimento foram integradas usando o algoritmo de Verlet com cada passo de tempo de 1 fs e a amostragem na zona de Brillouin foi feita usando o ponto Γ . As dimensões da supercélula foram escolhidas para evitar a interação entre os nanofios e suas imagens [105].

A Fig. 4.1 mostra as estruturas iniciais em duas perspectivas, depois da primeira relaxação e antes da ruptura para os nanofios de cobre alongados nas direções cristalográficas [100], [110] e [111]. O nanofio alongado na direção [100] é mostrado em (a) e sua estrutura inicial em a-i é composta por quatro séries de dois planos com 12 e 9 átomos em um total de 84 átomos. Após a primeira relaxação a estrutura é parcialmente relaxada como pode ser visto em a-ii. A estrutura a-iii mostra este nanofio próximo a ruptura exibindo duas pontas piramidais formando uma cadeia atômica linear com 3 átomos mostrando a distância das ligações evidenciando com a seta vermelha a ligação da ruptura. O segundo nanofio em (b) foi alongado na direção [110] e foi construído com 8 e 9 átomos por planos, sendo estes dois planos repetidos 5 vezes formando um nanofio com 85 átomos (b-i). Em b-ii temos a estrutura obtida após a primeira relaxação e b-iii mostra a estrutura final com uma cadeia atômica linear de 3 átomos. O terceiro nanofio, a estrutura (c) foi feita com uma série de 3 planos com 7, 6 e 7 átomos repetida quatro vezes,

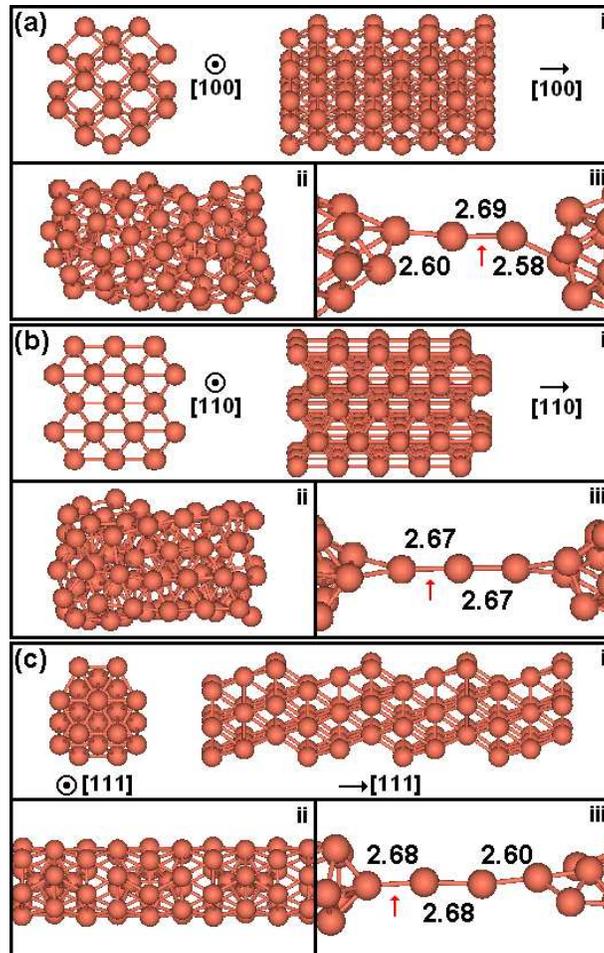


Figura 4.1: Evolução dinâmica dos nanofios alongados nas direções (a) [100], (b) [110] e (c) [111]. Em (i) temos as estruturas iniciais, (ii) estruturas após a primeira relaxação e (iii) antes da ruptura. As setas vermelhas indicam a ligação que rompeu [107].

num total de 80 átomos (c-i). Em c-ii o nanofio [111] exibe uma forte tendência de expor uma superfície com empacotamento fechado como no caso dos nanofios de ouro [49, 50, 108] mostrando uma superfície (111), sendo este nanofio o único totalmente relaxado após a primeira relaxação. A cadeia atômica linear é mostrada em c-iii é a maior cadeia atômica linear obtida com 4 átomos. Uma discussão mais detalhada sobre estes cálculos, detalhes de como uma constrição de um átomo evolui para formar cadeias atômicas lineares e os perfis de forças de todas estas configurações além do estudo adicional de uma estrutura com empilhamento AB com 7 átomos por plano em 10 planos (70 átomos) foram discutidas nas referências [3, 105]. A apresentação desses resultados aqui é importante porque as estruturas finais obtidas com o TBMD foram usadas como as estruturas iniciais para o estudo *ab initio* e também porque estas estruturas são comparadas com os resultados *ab initio* apresentados na próxima seção.

4.2 Simulações *ab initio*: protocolo e cálculos preliminares

Os nanofios de cobre produzidos pelas simulações TBMD mostraram estruturas ricas e variadas de tal forma que um estudo adicional de suas propriedades mecânicas e eletrônicas é interessante para entender melhor seu comportamento e verificar a possibilidade de usá-los em aplicações. Portanto, nesta seção, estudamos os nanofios produzidos a partir dos cálculos TBMD apresentadas na seção anterior, usando técnicas *ab initio* para entender e descrever sua estrutura eletrônica em arranjos atômicos extremos onde os átomos de cobre formam nanofios com pontas e cadeias atômicas lineares mostrando coordenações e ângulos de ligações muito distantes do que se experimenta no sólido macroscópico (bulk). O número de coordenação varia de 2 a 4 (nas cadeias atômicas lineares e átomos da ponta) até 6 ou mais (átomos da superfície ou dentro do nanofio) com várias possibilidades de ângulos de ligação. O rearranjo mecânico de átomos de baixa coordenação são fortemente dependentes das ligações químicas, que são caracterizadas por estados *d* e *s* localizados deslocados para a energia de Fermi para metais *d* como ouro [50, 109, 110], cobre e prata [110].

Nossa apresentação dos resultados *ab initio* está dividida em três seções. Primeiro, nesta seção, apresentamos detalhes técnicos sobre o protocolo das simulações e alguns cálculos para o sólido macroscópico e dímero para verificar a qualidade do pseudopotencial usado. Na seção seguinte, analisamos algumas propriedades mecânicas como o comprimento das cadeias atômicas lineares sob tensão e forças antes da ruptura. A última seção é devotada a estrutura eletrônica e sua relação com as diferentes estruturas obtidas.

Foram feitos cálculos *ab initio* de energia total baseados no DFT [81, 82] para as configurações obtidas a partir dos cálculos TBMD mostrados na Fig. 4.1, para estruturas anteriores a ruptura. Pseudopotenciais de norma-conservada de Troullier-Martins [101] com correções não locais de caroço [103] (apêndice I) foram usados para descrever a interação entre os elétrons de valência e caroço. As aproximações de densidade local (LDA) [98] e de gradiente generalizado (GGA) [99] foram usadas para descrever o funcional de troca-correlação. Estes cálculos foram feitos usando o código SIESTA [111]. As bases foram descritas com funções duplas zetas (com polarização de spin) e orbitais localizados numéricos foram usados com uma energia de confinamento de 0,08 eV e 0,18 eV para LDA e GGA respectivamente. A grade de integração para representar a densidade de carga foi definida com uma energia de corte de 200 Ry e 300 Ry (LDA e GGA respectivamente) para fazer a minimização das forças com o gradiente conjugado (CG) e 400 Ry para obter as densidades de estados para as estruturas antes da ruptura para ambas as aproximações de troca-correlação. Supercélulas foram definidas com condições periódicas de contorno com geometrias de cadeias unidimensionais para evitar a interação entre o nanofio e suas imagens. A amostragem da zona de Brillouin foi representada com 8 pontos-*k* ao longo do eixo do nanofio [112].

A tabela 4.1 mostra alguns cálculos feitos para o sólido macroscópico e dímero de cobre para verificar os parâmetros e o pseudopotencial usado. A primeira coluna apresenta os resultados calculados usando uma base otimizada para o sólido macroscópico [113] (LDA), na segunda e terceira colunas temos nossos

cálculos LDA e GGA usando as energias de confinamento mencionadas acima. Estes resultados mostram uma discordância entre os valores calculados e resultados experimentais em torno de 2% para os parâmetros de rede e comprimento de ligação do dímero e de 13% para o módulo de bulk. As energias de coesão e ligação possuem desvios consideráveis em torno de 50% e 60% dos valores experimentais, mas compatíveis com outros resultados teóricos [114].

	LDA ^a	LDA	GGA	Exp. ^b
a (Å)	3,58	3,58	3,67	3,60
B (GPa)	167	155	156	137
E_C (eV)	5,35	5,09	5,15	3,49
l (Å)	2,17	2,17	2,18	2,22
E_B (eV)	3,21	3,06	3,16	2,01

Tabela 4.1: Parâmetro de rede (a), módulo de bulk (B) e energia de coesão (E_C) calculados para o bulk de cobre e comprimento de ligação (l) e energia de ligação (E_B) para o dímero de cobre. ^aUsando a base otimizada para o bulk da Ref. [113]. ^bValores experimentais no bulk na Ref. [115] e para o dímero de cobre na Ref. [114].

O método do gradiente conjugado (CG) foi usado para relaxar as forças até os nanofios atingirem configurações estruturais de mínima energia. Este método foi escolhido para os cálculos *ab initio* devido a rápida convergência comparada a outros métodos tais como steepest descent ou resfriamento simulado [97]. A relaxação foi feita até todos os componentes das forças serem menores do que 0.01 eV/Å. O procedimento para evoluir os nanofios de cobre até a ruptura seguiu três passos: (i) foi feito um cálculo de CG a partir da configuração TBMD anterior a ruptura; (ii) aumento do nanofio ao longo do eixo de alongação por 0,1 Å; (iii) novo cálculo de CG feita na configuração alongada e (iv) repetição dos passos (ii)-(iii) até a observação da retração da ponta ou um súbito aumento de uma ligação indicando que o nanofio se rompeu. Estes cálculos foram feitos para os nanofios de cobre alongados nas direções previamente apresentadas usando o TBMD e são tratados na próxima seção onde também analisamos em maiores distâncias interatômicas anteriores a ruptura e forças calculadas, comparando-as com os resultados TBMD.

4.3 Propriedades mecânicas

Nanofios metálicos suportam tensão durante o processo de alongação, aumentando as forças sustentadas linearmente até o rearranjo ocorrer, reduzindo a tensão. Em tais eventos, há uma abrupta redução das forças sustentadas, então elas aumentam linearmente de valores menores até um novo rearranjo ocorrer, repetindo este processo. Este comportamento das forças evoluindo até a ruptura é chamado dente-de-serra [50, 105]. Depois de alguns rearranjos os nanofios evoluem para uma constrição de um átomo que

indica o início da formação da cadeia atômica linear. A evolução da cadeia atômica linear continua com estes rearranjos incluindo átomos das pontas na cadeia atômica linear, até as pontas atingirem uma configuração simétrica, isto é a tensão entre a ponta é dividida de forma similar entre várias ligações. Neste ponto, a tensão causa o aumento da distância entre os átomos da cadeia atômica linear devido suas baixas coordenações, ou seja, como eles tem menor resistência a suportar tensão do que os átomos das pontas ou do sólido macroscópico, as ligações da cadeia atômica linear cedem a tensão aumentando-as linearmente até a ruptura [105].

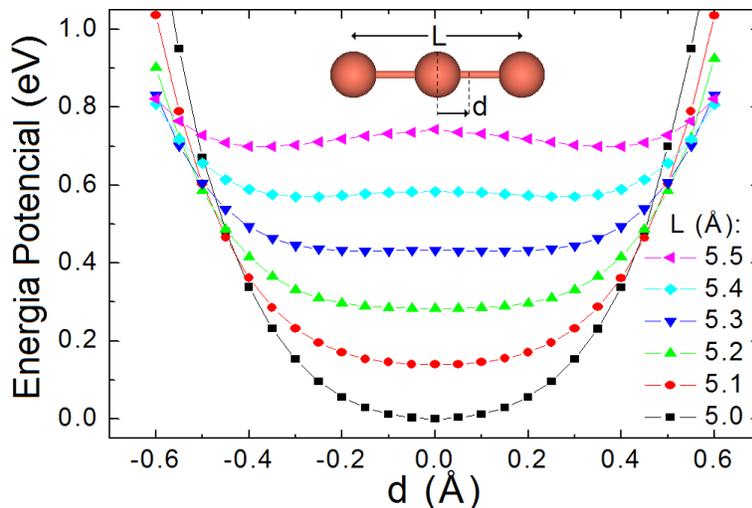


Figura 4.2: Curvas de energia potencial para alguns valores de L (comprimento do trímero) pelo deslocamento do átomo central [107].

O processo de quebra em nanofios de cobre ocorreu após a formação da cadeia atômica linear como apresentado no estudo TBMD e para obtermos um melhor *insight* sobre quando e como a ruptura ocorre, fizemos um cálculo simples considerando um trímero linear, que é a configuração típica de uma cadeia atômica linear de nanofios de cobre sob tensão antes da ruptura, para evidenciar a instabilidade que ocorre durante o processo de quebra. Obtivemos as curvas de energia potencial do trímero linear variando a posição do átomo central para diferentes valores de tamanho do trímero, para estabelecer um valor crítico do comprimento da cadeia atômica linear para o rompimento acontecer [57]. A Fig. 4.2 mostra o perfil da superfície de energia potencial (PES) para o trímero onde os dois átomos da extremidade são mantidos fixos e o átomo central foi movido, para comprimentos do trímero L variando de 5,0 a 5,5 Å usando LDA. A evolução da PES tem duas configurações contrastantes em função de L . Valores baixos de L apresentam um mínimo com o átomo central favorecendo a posição central estável com comprimentos de ligações iguais. Acima de um determinado valor crítico de L , a PES evolui para dois mínimos, uma indicação da instabilidade, transformando a posição central estável em um máximo que se torna instável. A partir deste ponto, o átomo tem que escolher um dos mínimos causando a quebra da estrutura já que a outra ligação fica muito grande. Este caso revela um mínimo de 5,0 a 5,2 Å, mostrando uma cadeia atômica

estável com o átomo central de cobre favorecendo a posição central. Por outro lado, para comprimentos da cadeia atômica linear a partir de 5,3 Å desenvolve-se um perfil com dois mínimos. Entretanto, as diferenças de energia entre o átomo central na posição central e as duas posições de mínimo para 5,3 e 5,4 Å são em torno de 1,1 e 1,3 meV deslocadas da posição central por $\pm 0,15$ e $\pm 0,30$ Å respectivamente. Embora, as barreiras de potencial sejam bem pequenas em ambos os casos, a presença dos dois mínimos é um indicativo de uma cadeia atômica linear instável, portanto as ligações próximas a ruptura devem ser para valores na faixa de 2,65 a 2,70 Å. O último caso tal que $L = 5,5$ Å e a ligação média é de 2,75 Å a barreira de potencial cresceu enormemente para 43 meV com um deslocamento do mínimo em $\pm 0,35$ Å evidenciando uma situação de ruptura. Enfim, podemos argumentar que na medida em que a cadeia atômica linear dada pelo trímero atinge valores maiores do que 5,3 Å o nanofio tende a ruptura.

Provavelmente em experimentos em temperaturas finitas, as distâncias das ligações na quebra tendem a ser menores do que as ligações consideradas nesta aproximação quase-estática, devido a flutuações térmicas, como visto para o caso dos nanofios de ouro no qual dinâmica molecular *ab initio* em temperaturas finitas [57] apresentou uma boa concordância com resultados experimentais [48]. Outra possibilidade interessante na formação das cadeias atômicas lineares em nanofios metálicos é o efeito da presença de impurezas leves não observadas em experimentos de microscopia eletrônica, que podem explicar algumas distâncias interatômicas grandes de ligação observadas em imagens de HRTEM. A partir do ponto de vista teórico, esta possibilidade foi investigada para nanofios de ouro por vários autores [51–54, 57] e é assunto do próximo capítulo onde investigamos a influência de impurezas leves em nanofios de cobre.

Os cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica no que concerne a evolução dos nanofios de cobre sob tensão partiu das estruturas obtidas previamente com o TBMD para situações anteriores a quebra, sendo feitas com ambas as aproximações de troca-correlação (LDA e GGA). Os primeiros passos de gradiente conjugado (CG) usando GGA mostraram uma tendência do nanofio em aumentar seu volume, como se estivesse inflando, comprimindo as cadeias atômicas lineares tornando-as menores e também em forma de zigzag, evidenciando distâncias de ligação calculadas usando GGA maiores do que com LDA. Configurações em zigzag foram obtidas anteriormente para ouro [50] e esta diferença entre as ligações entre átomos das partes de bulk dos nanofios é consistente com o fato que o parâmetro de rede do sólido macroscópico calculado usando o GGA é 3,5% maior do que no LDA, como pode ser visto na tabela 4.1. Portanto, a apresentação das Figs. 4.3, 4.4 e 4.5 mostrando nanofios de cobre alongados nas direções [100], [110] e [111] tem a seguinte ordem: (i) estruturas da simulação TBMD, obtidas após a primeira relaxação *ab initio* com CG usando LDA; (ii) as últimas estruturas antes dos nanofios se romper, também usando LDA; (iii) estruturas obtidas após a primeira relaxação com CG de estruturas obtidas em (i) usando GGA e (iv) a estrutura final obtida com GGA antes da quebra do nanofio. Alguns átomos em azul e numerados de 1 a 4 com diferentes coordenações foram escolhidos para a investigação de suas estruturas eletrônicas como discutidas na próxima seção.

Fig. 4.3 mostra a evolução do nanofio alongado na direção [100]. Fig. 4.3-i tem uma estrutura inicial

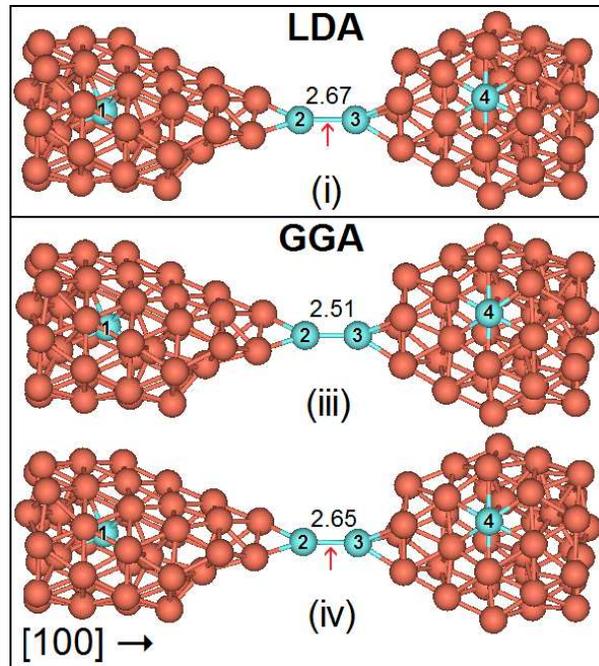


Figura 4.3: Nanofio de cobre alongado na direção $[100]$: (i) e (iii) após a primeira relaxação usando CG feita a partir da estrutura encontrada usando TBMD (da Fig. 4.1) obtida usando LDA e GGA; (iii) após alongações e antes da ruptura usando GGA. As setas vermelhas indicam a ligação da ruptura $[107]$.

LDA idêntica a sua final, antes da ruptura, porque este nanofio quebra após a primeira relaxação com CG. Um átomo da cadeia atômica linear é incorporado de volta à ponta após a relaxação. A reconstrução da cadeia atômica linear incorporando átomos de volta a ponta é um evento comum no caso de cadeias atômicas lineares muito pequenas e ocorreu neste caso, devido as estruturas bi-piramidais próximas ao bulk que inflaram comprimindo esta curta cadeia atômica linear. Este nanofio tinha 3 átomos na cadeia atômica linear na situação final do TBMD e apenas 2 átomos das pontas nas estruturas obtidas para ambas aproximações de troca-correlação. A estrutura na Fig. 4.3-i tem as pontas com uma forma piramidal e as distâncias das ligações antes da ruptura é $2,67 \text{ \AA}$. A partir desta configuração, após a relaxação com CG usando GGA, podemos ver a tendência das ligações GGA serem maiores do que as ligações obtidas com o LDA. A única ligação da cadeia atômica linear foi pressionada pelas pontas e as partes de bulk do nanofio, diminuindo a distância de ligação em 6% como mostrado na Fig. 4.3-iii. Após o alongamento, esta ligação aumentou de $2,51$ até $2,65 \text{ \AA}$ em Fig. 4.3-iv tornando uma ligação de quebra como a obtida com LDA na Fig. 4.3-i. Estas ligações de quebra calculadas aqui são quase 1% e 1,5% menores do que as obtidas no TBMD para os cálculos com LDA e GGA respectivamente.

Figura 4.4 mostra o nanofio alongado na direção $[110]$. Após a primeira relaxação usando CG, a cadeia atômica linear mostra 3 átomos como a estrutura TBMD obtida previamente (Figs. 4.4-i e 4.4-iii). Nestes casos, as ligações da cadeia atômica linear são muito similares, em boa concordância com o trímero discutido anteriormente, onde o átomo central está em uma posição simétrica com respeito a seus

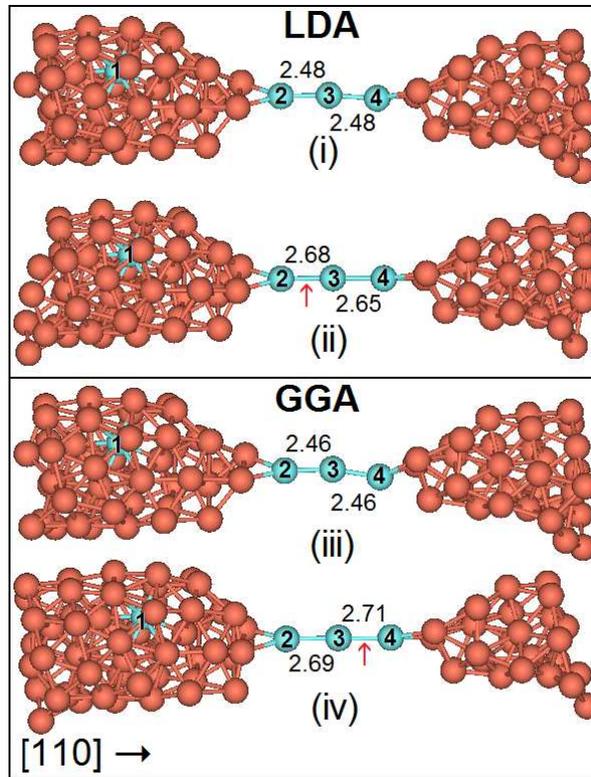


Figura 4.4: Nanofio de cobre alongado na direção $[110]$: (i) e (iii) após a primeira relaxação usando CG feita a partir da estrutura encontrada usando TBMD (da Fig. 4.1) obtida usando LDA e GGA; (ii) e (iv) após alongações e antes da ruptura usando LDA e GGA. As setas vermelhas indicam a ligação da ruptura $[107]$.

vizinhos para comprimentos menores do que $5,2 \text{ \AA}$ (Fig. 4.2). Entretanto, a cadeia atômica linear está sob compressão porque os átomos das pontas estão empurrando-a tornando suas ligações quase lineares com um ângulo de 176° para LDA (Fig. 4.4-i) e zigzag com um ângulo de 169° para GGA (Fig. 4.4-iii), porém com distâncias quase iguais. As distâncias de ligação antes da ruptura foram similares ao TBMD (Fig. 4.1) para o cálculo LDA na Fig. 4.4-ii e em torno de 1% maior para GGA mostrado na Fig. 4.4-iv, também neste caso. A ligação de quebra ocorreu para a ligação entre os átomos 2 e 3 para LDA e entre os átomos 3 e 4 para a aproximação GGA.

O nanofio alongado na direção $[111]$ é apresentado na Fig. 4.5. A primeira diferença comparada ao cálculo TBMD é o número de átomos que diminui de 4 para 3 átomos na cadeia atômica linear. Após a primeira relaxação feita usando o cálculo TBMD, a cadeia atômica linear tem ligações simétricas e suas ligações são quase lineares com ângulos de 173° e 158° como mostrado na Fig. 4.5-i e Fig. 4.5-iii (LDA e GGA) similares ao último caso mostrado acima. Após a alongação, a ligação média antes da ruptura foi quase 1,5% menor para LDA (Fig. 4.5-ii) e 1% maior para GGA (Fig. 4.5-iv) quando comparada ao TBMD, mostrando uma boa concordância com os casos acima. Para este caso, as ligações de quebra são

a mesma para ambas as aproximações de troca-correlação e para os casos [110] e [111], elas ocorreram para comprimentos de trímero maiores do que o valor crítico de $L_C = 5,3 \text{ \AA}$ para instabilidade da cadeia atômica linear.

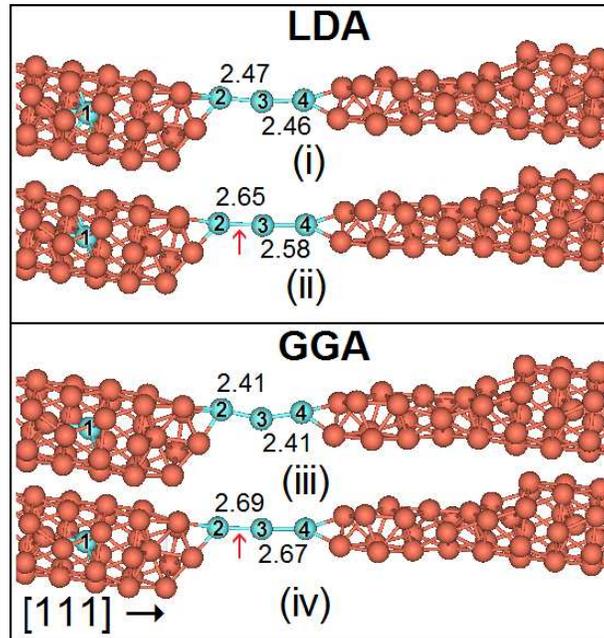


Figura 4.5: Nanofio de cobre alongado na direção [111]: (i) e (iii) após a primeira relaxação usando CG feita a partir da estrutura encontrada usando TBMD (da Fig. 4.1) obtida usando LDA e GGA; (ii) e (iv) após alongações e antes da ruptura usando LDA e GGA. As setas vermelhas indicam a ligação da ruptura [107].

A tabela 4.2 mostra as forças antes da ruptura para todos os casos comparando-as com os resultados do TBMD. As forças *ab initio* deram valores de 1,8 a 2,4 nN enquanto as forças obtidas com o TBMD foram entre 1,5 e 2,0 nN, mostrando uma razoável concordância entre elas, similar a concordância obtida no caso do nanofio de ouro [109].

Direção	TBMD ^a	LDA	GGA
100	2,0	1,8	1,8
110	1,5	2,1	2,3
111	1,6	2,4	2,0

Tabela 4.2: Forças (nN) antes da ruptura para todos os cálculos. ^aValores extraídos da Ref. [105].

A estrutura dos nanofios mostrados aqui, comparadas com as obtidas com o cálculo TBMD são qualitativamente similares: forma bi-piramidal para as pontas [100] e nanofios [110] e [111] com forma de bastão. O número de átomos da cadeia atômica linear, por outro lado mudaram nos casos [100] e [111] e as ligações foram maiores do que as obtidas usando TBMD empurrando a cadeia atômica linear

e tornando necessário um novo processo de alongação para evoluir os nanofios até a ruptura. Nanofios de cobre tem cadeias atômicas lineares menores e são menos maleáveis [108] do que nanofios de ouro, nestes casos não foram observadas reconstruções significativas comparando os cálculos TBMD com *ab initio* [50]. O processo de alongação foi feito sem temperatura em pequenos passos de alongação de 0,1 Å como explicado acima, diferentemente do processo de resfriamento simulado usado no TBMD, no entanto como pudemos ver, as distâncias das ligações de ruptura estão em boa concordância entre os cálculos *ab initio* e TBMD tendo uma máxima diferença de 1,5%. A próxima seção apresenta a estrutura eletrônica desses nanofios de cobre relacionando-a com as propriedades estruturais discutidas aqui.

4.4 Estrutura eletrônica

O entendimento da estrutura eletrônica e sua relação com as propriedades mecânicas em um nanocondutor é um assunto de fundamental importância para acessar a possibilidade de usá-lo em dispositivos ou contatos elétricos. Cobre é um metal-d, cuja estrutura no sólido macroscópico é cúbica de face centrada com doze primeiros vizinhos e um perfil de densidade de estados para os orbitais d caracterizado por uma distribuição de energia de -6 a -1 eV abaixo do nível de Fermi. Quando o número de coordenação diminui, esta distribuição eletrônica muda tornando-se localizada e deslocada para o nível de Fermi. No entanto, como será mostrado, para átomos com coordenação 6 ou maiores, a densidade de estados é muito similar ao sólido macroscópico enquanto para átomos com coordenação menores um comportamento diferente emerge. Isto ocorre no caso de átomos das pontas e das cadeias atômicas lineares, cujas coordenações variam de 2 a 4. As Figs. 4.6 e 4.7 mostram as densidades de estados projetadas por orbital para todos os nanofios de cobre apresentados acima, depois da primeira relaxação com CG (como nas Figs. 4.3, 4.4 e 4.5) e antes da ruptura quando a cadeia atômica está totalmente esticada (Figs. 4.3, 4.4 e 4.5 e também nas Figs. 4.6 e 4.7). Átomos selecionados numerados de (1) a (4) foram escolhidos para o estudo de estrutura eletrônica, devido suas coordenações distintas, como exemplos representativos da típica coordenação encontrada nestes nanofios metálicos. No caso de átomos com coordenação maiores, comparamos com a densidade de estados do bulk.

A densidade dos estados de valência projetados por orbital foi calculada usando LDA (esquerda) e GGA (direita) para o nanofio de cobre alongado na direção [100] e mostrado na Fig. 4.6. O átomo (1) está dentro da ponta piramidal e é rodeado por 10 e 9 átomos (LDA e GGA). A densidade de estados projetada por orbital para este átomo é muito próxima do sólido macroscópico como pode ser observado pela sua similaridade com a densidade de estados do bulk, embora as distâncias das ligações e ângulos sejam diferentes do que se observa no bulk. Outra situação similar pode ser observada com o átomo (4) que é um átomo da superfície ligado a 6 átomos também da superfície e a outro átomo dentro do nanofio, sendo também próxima do bulk. Estes átomos são parecidos com o bulk, entretanto suas densidades de estados têm um tímido deslocamento para o nível de Fermi e estes casos são bastante próximos para

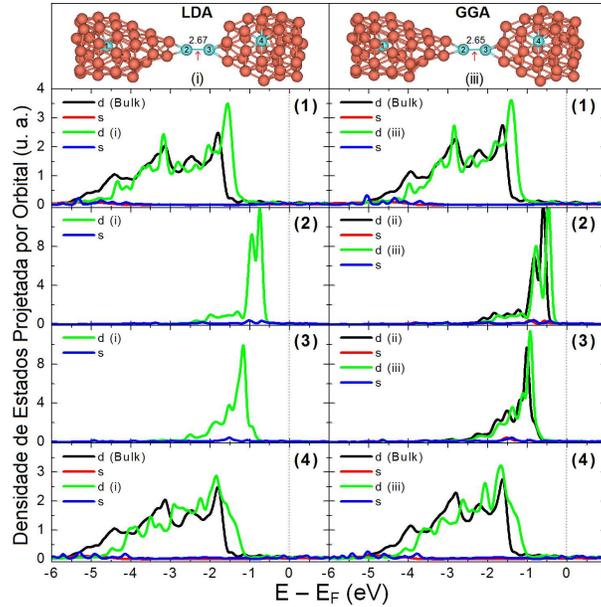


Figura 4.6: Densidade de estados para o nanofio de cobre alongado na direção [100] calculadas usando LDA e GGA. O índice (ii) refere a estrutura apresentada na Fig. 4.3 [107].

ambas as aproximações de troca-correlação. Por outro lado, os átomos (2) e (3) tem coordenações 3 e 4 respectivamente e suas densidades de estados são caracterizadas por estados estreitos localizados em dois picos para o átomo (2) e somente em um para o átomo (3) deslocadas em direção ao nível de Fermi com algumas diferenças entre os cálculos LDA e GGA. As estruturas (i) e (iii) tem distâncias de ligações muito similares para ambas aproximações de troca-correlação. No caso GGA, observamos um deslocamento do pico de 0,3 eV para o nível de Fermi, nas estruturas evoluindo de (ii) a (iii) causada pelo aumento na distância de ligação exibindo também picos localizados estreitos. O deslocamento da energia na densidade de estados em direção ao nível de Fermi considerando a mudança de coordenação revela que o efeito da redução no número de vizinhos do bulk para valores tais como 9 ou 10 átomos (átomo 1) ou 7 átomos (átomo 4) é menos intenso comparado com o deslocamento para o nível de Fermi para átomos com coordenação 3 ou 4. Além disso, todos os picos são mais próximos ao nível de Fermi usando o GGA do que os cálculos no LDA para ambos estados d e s.

Fig. 4.7 detalha a densidade de estados dos nanofios de cobre alongados nas direções [110] (esquerda) e [111] (direita). Primeiro, vamos nos focar no nanofio [110]. O átomo (1) é rodeado por 11 e 10 átomos para os casos LDA e GGA respectivamente e suas densidade de estados projetada por orbital mostra um comportamento quase bulk, porém com pequenas diferenças quando comparada com a densidade de estados do bulk. As ligações em torno do átomo (1) são menores do que a dos átomos próximas ao bulk mostradas dentro dos nanofios de cobre [100] e [111]. A superfície deste nanofio é formada por anéis que tem um ângulo com a direção de alongação, similar ao nanofio [110] de ouro [109] mostrado no capítulo sete deste trabalho. As distâncias e ângulos entre os átomos (1) e seus vizinhos são diferentes

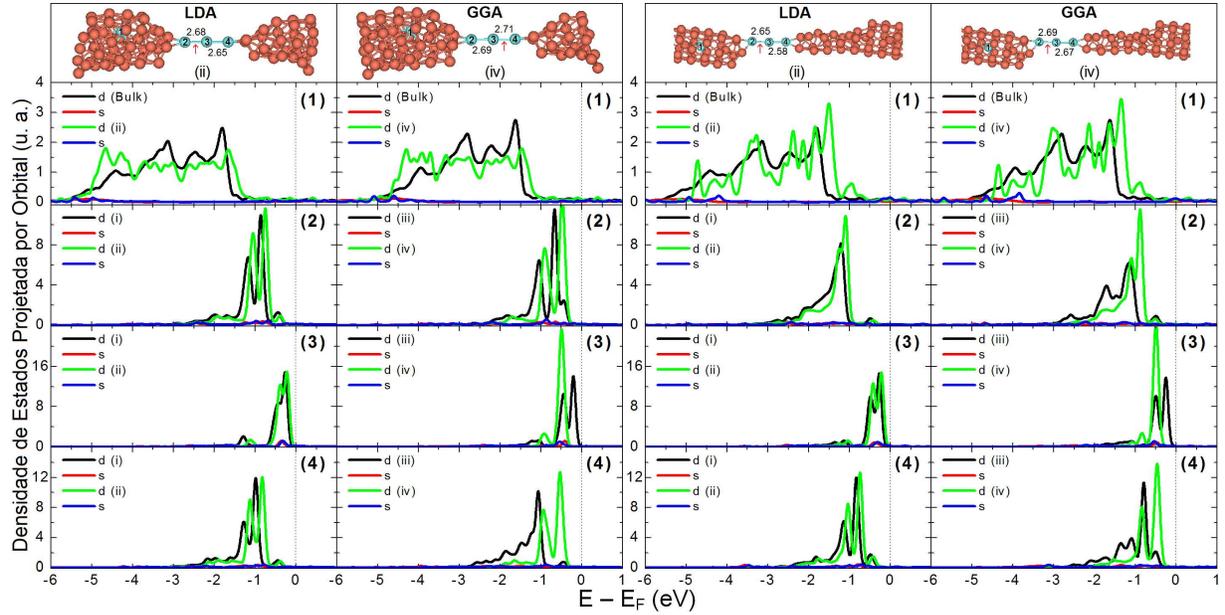


Figura 4.7: Densidade de estados para os nanofios alongados nas direções [110] (esquerda) e [111] (direita) calculadas usando LDA e GGA. Os índices (i) e (iii) referem-se as estruturas nas Figs. 4.4 e 4.5 [107].

do que se observa no sólido macroscópico. Embora algumas diferenças existam, há também similaridades entre a densidade de estados do átomo (1) e o comportamento observado no bulk: se mantém algumas características tais como largura e a mesma altura na densidade de estados. O átomo (2) é de coordenação 3 e tem dois picos distintos, como o átomo (2) no nanofio [100] e também mais deslocado para o nível de Fermi no GGA do que no caso LDA para o estado d. Para o estado s, existe um pico mais estreito no caso GGA do que no LDA que é centrado em torno de 1 eV abaixo do nível de Fermi. O átomo (3) no centro da cadeia atômica linear tem coordenação 2 e neste caso, a aproximação GGA mostra um pico estreito e aproximadamente 50% mais intenso do que o caso LDA. Ambos os picos são centrados em torno de -0,5 eV e também são muito próximos do nível de Fermi. Outro fato interessante é a localização do estado s centrado na mesma energia do que o estado d. O estado s é associado ao transporte eletrônico em metais-d. Neste caso, ambos os estados são muito próximos do nível de Fermi e com picos na mesma energia. Este fato pode trazer novas informações com relação ao transporte deste nanofio. O átomo (4) é também de coordenação 3 e sua estrutura eletrônica é muito similar ao átomo (2) já discutido e sem diferenças qualitativas entre os cálculos LDA e GGA antes da ruptura. Comparando as mudanças estruturais de (i) para (ii) usando LDA com a mudança no perfil da densidade de estados, podemos ver um deslocamento em torno de 0,3 eV enquanto o caso GGA de (iii) para (iv) mostra um deslocamento maior. Qualitativamente, além desse deslocamento, não há diferenças entre as estruturas (i) a (ii) no LDA para os átomos (2), (3) e (4). Por outro lado, para o átomo (3) no GGA, a estrutura (iii) mostra dois picos distintos que evoluem para um pico fino único em torno de 0,5 eV abaixo do nível de Fermi (estrutura iv). No caso do átomo (4) a diferença na densidade de estados para LDA e GGA é causada pela

forma como as estruturas evoluem, a cadeia atômica linear no caso LDA de (i) para (ii) é quase linear, então somente um deslocamento é observado na densidade de estados, enquanto no cálculo GGA inicia-se em (iii) com uma estrutura em ziguezag que evolui para uma forma quase linear em (iv). A aproximação GGA é uma aproximação na qual, o efeito do gradiente da densidade de estados é bem descrito, portanto deve ser melhor para descrever o ambiente local. Desde que as diferenças estruturais entre (iii) para (iv) respectivamente para os átomos (3) e (4) são relacionados aos ângulos e distâncias das ligações, as diferenças com relação à densidade de estados podem ser melhores descritas usando a aproximação GGA.

Observando a densidade de estados do nanofio de cobre [111] no lado direito da Fig. 4.7 vemos que este nanofio evoluiu para uma cadeia atômica linear com 3 átomos como o nanofio [110] mostrado acima. Aqui, temos também distâncias maiores para o cálculo GGA do que no LDA. Neste caso, o nanofio tem uma estrutura de empacotamento fechado que é mencionada em outros trabalhos para o cobre [105, 108] e também para o ouro alongado nesta mesma direção [49, 108]. Esta estrutura é um tubo que é uma folha (111) enrolada na qual os átomos dentro deste tubo são rodeados por anéis da superfície com 6 átomos. Os átomos internos que ficam presos dentro da estrutura formam dímeros. Embora, os dímeros estejam presos dentro desta estrutura, as distâncias ente os anéis e os átomos internos são um pouco maiores do que as distâncias médias observadas no sólido macroscópico, porém a distância entre o outro átomo dentro da superfície é menor do que no bulk e maior do que no dímero. Diferenças a parte, o átomo (1) tem uma densidade de estados muito similar ao bulk e também deslocada para o nível de Fermi como nos casos anteriores. O átomo (3) no centro da cadeia atômica linear similarmente como observado para o nanofio [110] tem fortes estados d e s localizados na mesma energia. As discussões das estruturas de (i) para (ii) e de (iii) para (iv) são compatíveis com as discussões feitas para o nanofio de cobre [110].

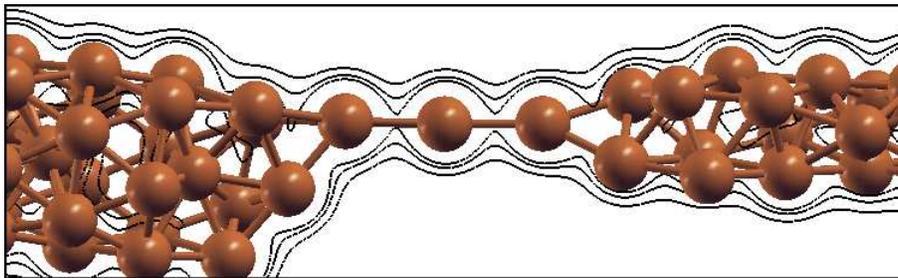


Figura 4.8: Superposição das isosuperfícies de carga do nanofio de cobre [111] calculadas usando GGA [107].

Com o intuito de termos uma idéia da distribuição de carga espacial dos nanofios de cobre apresentamos na Fig. 4.8, as isolinhas de três configurações de densidades de carga [116] dadas por 0,005, 0,010 e 0,015 elétrons por Bohr³ para o nanofio de cobre [111] num plano que contém todos os átomos da cadeia atômica linear evidenciando uma ligação metálica delocalizada assim como obtido previamente no caso do nanofio de ouro [50]. Estas configurações foram calculadas nas aproximações LDA e GGA e ambos os casos são muito similares, portanto apresentamos somente o caso GGA.

Neste capítulo, estudamos as propriedades estruturais e eletrônicas de nanofios de cobre alongados nas direções [100], [110] e [111]. Comparamos resultados obtidos previamente usando TBMD [105] com cálculos *ab initio* mostrando que os nanofios alongados nas três direções cristalográficas evoluem para cadeias atômicas lineares, evidenciando uma boa concordância entre os diferentes métodos no que se refere as distâncias atômicas lineares e forças antes da ruptura. Em seguida, estudamos as estruturas eletrônicas de todos nanofios de cobre usando as aproximações LDA e GGA evidenciando algumas similaridades e diferenças com relação a estas aproximações. No que se refere a estrutura eletrônica, observamos densidade de estados parecidas com o bulk para átomos com coordenação 6 ou maiores na superfície do nanofio ou dentro de suas pontas. Para átomos de coordenação mais baixas, variando de 2 a 4 átomos, provenientes das pontas ou cadeias atômicas lineares, estados d são localizados e deslocados em direção ao nível de Fermi. Nestes casos, os cálculos GGA deram densidades de estados mais localizadas e estreitas do que o LDA além de mais deslocadas para o nível de Fermi, mostrando ser também sensível aos ângulos de ligação e diferentes distâncias. Os átomos do centro das cadeias atômicas lineares, ligado a dois átomos, também revelaram estados s localizados na mesma energia que estados d quase no nível de Fermi o que pode ser interessante no que se refere a transporte eletrônico nestes nanofios. Finalmente, a densidade de carga revelou uma ligação metálica delocalizada no caso GGA. A partir da configuração final obtida para o nanofio de cobre [111], no próximo capítulo estudamos como impurezas leves e prováveis de serem encontradas em experimentos de microscopia inseridas na cadeia atômica linear afetam as propriedades estruturais e eletrônicas do nanofio.

Capítulo 5

Impurezas em Nanofios de Cobre

Neste capítulo mostraremos como impurezas de H, B, C, N, O, S e N₂ incorporadas a nanofios de cobre podem afetar suas propriedades estruturais e eletrônicas usando cálculos *ab initio*. Observamos um novo efeito mecanoquímico causado pelas impurezas de N e N₂ que formam ligações p-d estáveis e muito fortes, causando o rearranjo das pontas adicionando mais átomos a cadeia atômica linear. Detalhamos como ocorre este efeito, apresentamos as distâncias interatômicas antes da ruptura e diversos aspectos das ligações entre cobre e impurezas.

5.1 Propriedades mecânicas

A partir do momento que nanofios de cobre foram estudados experimentalmente como uma possibilidade viável de nanocontato e motivado pelos interessantes resultados obtidos com nanofios de ouro dopados com impurezas mostrados na introdução deste trabalho, naturalmente uma investigação a respeito da mecanoquímica de nanofios de cobre com impurezas leves comuns é demandada. Neste capítulo, estudamos teoricamente o comportamento de nanofios de cobre dopados com impurezas de H, B, C, N, O, S e N₂ sob condições de tensão até sua ruptura, observando suas propriedades mecânicas e eletrônicas. Nosso resultado principal mostrou que nanofios de cobre dopados com N e N₂ produzem ligações fortes, causando a formação de cadeias atômicas lineares maiores do que usualmente é observado em nanofios puros (capítulo 4). Foram calculadas as distâncias e forças antes da ruptura para todas as impurezas, densidade de estados eletrônicos e carga para caracterizar a natureza das ligações nesta situação tão distinta do que é observado no bulk.

Foram feitos cálculos *ab initio* de energia total baseada na teoria do funcional da densidade [81, 82] usando o código do SIESTA [111] da mesma forma que mostrada no capítulo anterior para nanofios puros usando as aproximações de troca-correlação LDA [98] e GGA [99]. Neste caso, utilizamos a configuração final [111] obtida antes da ruptura, aproximando cada impureza da primeira ligação da cadeia atômica linear e, após um cálculo de gradiente conjugado (CG) relaxando as forças até serem menores que 0,01

eV/Å, todas as impurezas foram incorporadas a cadeia atômica linear pressionando suas ligações assim como as ligações da pontas. O alongamento do nanofio de cobre foi feito puxando-o quase-estaticamente variando seu comprimento em 0,1 Å conforme mostrado no capítulo anterior, repetindo este procedimento até a ruptura. Primeiramente, a evolução foi feita usando LDA até observar sua ruptura. A partir da configuração LDA obtida antes da ruptura iniciou-se o cálculo GGA até a ruptura.

Em relação as propriedades estruturais dos nanofios de cobre com impurezas, ao inserirmos as impurezas de H, B, C, O e S e relaxarmos as forças por vários procedimentos de gradiente conjugado, a cadeia atômica mantêm-se com 3 átomos de cobre, rompendo a ligação vizinha entre átomos de cobre, ou seja, embora a ligação entre cobre e as impurezas sejam mais fortes do que a ligação vizinha entre átomos de cobre, vemos que não são fortes o suficiente para mobilizar e quebrar mais ligações na ponta, aumentando a cadeia atômica linear como foi observado para N e N₂. Na Fig. 5.1, mostramos a configuração anterior a ruptura geral para estes casos, apresentando-a junto com a tabela 5.1 na qual as distâncias das ligações são mostradas para os cálculos LDA e GGA. Podemos ver que há uma boa concordância entre eles, sendo que a maior discrepância entre as distâncias (1, 2) é no caso do H, não sendo muito maior do que 2%. Na próxima seção sobre estrutura eletrônica, na qual estudamos a densidade de estados e carga caso a caso, apresentamos a configuração de cada impureza antes da ruptura.

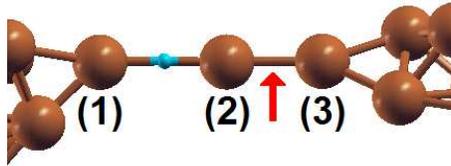


Figura 5.1: Configuração anterior a ruptura para impurezas de H, B, C, O e S em nanofios de cobre mostrando para estes casos a ligação de ruptura (seta vermelha).

(1, 2) - (2, 3)	H	B	C	O	S
LDA	3,47 - 2,62	3,91 - 2,62	3,66 - 2,63	3,60 - 2,61	4,32 - 2,61
GGA	3,54 - 2,63	3,90 - 2,64	3,68 - 2,65	3,62 - 2,58	4,33 - 2,69

Tabela 5.1: Distâncias (Å) na cadeia atômica linear antes da ruptura para as impurezas de H, B, C, O e S nas aproximações LDA e GGA entre os átomos de cobre (1) e (2) e entre (2) e (3) da figura acima.

No caso do nanofio de cobre dopado com N e N₂ vemos um comportamento bem distinto do que foi observado para outras impurezas. A Fig. 5.2 mostra a evolução até a ruptura de nanofios de cobre dopados com N em (a) na esquerda de (i) a (iv), com dois e três átomos de N em (v) e com uma impureza de N₂ em (b) na direita mostrando toda a evolução de (i) a (v). Considerando o caso de N em (a), na esquerda, a estrutura (i) mostra a configuração inicial onde o N foi posicionado próximo da primeira ligação Cu-Cu. A estrutura relaxada foi alcançada em (ii) através da inserção da impureza de N entre

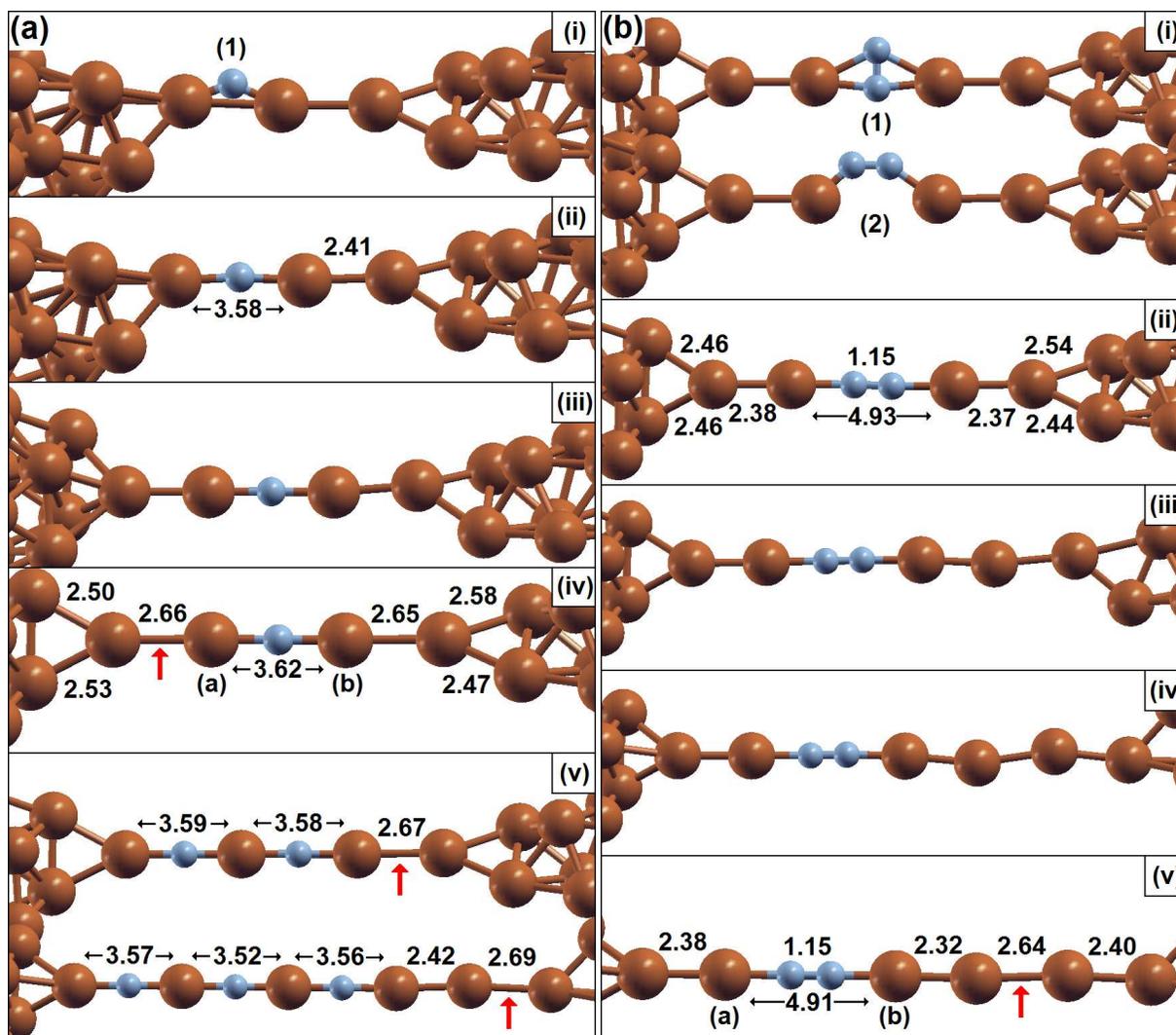


Figura 5.2: Evolução quase-estática feita usando LDA do nanofio de cobre [111] com (a) N e (b) N_2 . As setas vermelhas mostram as ligações de quebra.

dois átomos de cobre da cadeia atômica linear empurrando as pontas e a ligação vizinha para formar duas ligações Cu-N. A estrutura (iii) exibe o rearranjo da ponta esquerda pela adição de um átomo a cadeia atômica linear, (iv) mostra as distâncias no nanofio antes da ruptura obtidas usando o LDA e (v) mostra a cadeia atômica linear dopada com dois e três átomos de N. A cadeia atômica linear dopada com dois átomos de N evoluiu até a ruptura com o mesmo número de átomos, por outro lado a cadeia atômica linear saturada com três átomos aumentou seu tamanho adicionado mais dois átomos que foram extraídos da ponta direita. Agora, considerando o caso (b) na direita temos em (i) duas posições iniciais para a molécula de N_2 . Em (1) o N_2 está numa posição perpendicular e em (2) está paralelo a cadeia atômica linear. A evolução de ambas as possibilidades evoluiu para o nanofio em (ii) que mostra o N_2 indo para dentro da cadeia atômica linear na posição horizontal empurrando ambas as pontas. Em (iii) e (iv) temos

a evolução do alongamento no qual vemos que um e dois átomos respectivamente foram adicionados a cadeia atômica linear, vindos da ponta da direita e em (v) temos as distâncias e configurações anteriores a ruptura.

Forças	H	B	C	N	O	N ₂	S
LDA	1,9	1,7	2,0	1,9	2,4	1,7	2,1
GGA	2,2	1,6	1,9	2,0	2,1	1,8	2,3

Tabela 5.2: Forças (nN) antes da ruptura calculadas usando LDA e GGA.

Através destes cálculos, poderíamos determinar qual tipo de impureza intrusa estaria incorporada a cadeia atômica linear, caso observássemos distâncias muito grandes entre átomos de cobre em experimentos de microscopia eletrônica assim como foi mostrado no capítulo 1 para nanofios de ouro. Na tabela 5.2, temos as forças calculadas anteriores a ruptura. Como em todos os casos, a ruptura ocorre entre átomos de cobre é natural que as forças estejam em boa concordância com o caso dos nanofios puros mostrados no capítulo anterior. No caso dos nanofios puros, as forças calculadas usando cálculos *ab initio* foram entre 1,8 e 2,4 nN, enquanto as forças calculadas para os nanofios com impurezas foram entre 1,6 e 2,4 nN.

5.2 Estrutura eletrônica

A partir da configuração obtida antes da ruptura, calculamos a estrutura eletrônica para entendermos a natureza das ligações entre cobre e impurezas nesta situação extrema, muito distante do que se experimenta no sólido macroscópico. Nas próximas Figs. de 5.3 a 5.9, temos as densidades de estados [116] projetadas nos orbitais d e s dos dois átomos de cobre vizinhos as impurezas de H, B, C, N, O, S e N₂ incorporadas a cadeia atômica linear do nanofio de cobre, assim como a densidade de estados de cada impureza para seus respectivos estados s e p de valência. Na parte de cima dessas figuras, mostramos a estrutura da cadeia atômica linear detalhando as distâncias entre átomos e a ligação de ruptura (seta vermelha). Na esquerda, temos as densidades de estados e estruturas obtidas com a aproximação LDA enquanto na direita temos a GGA. Além disso, temos no detalhe as densidades de estados locais para energias nas quais observamos picos indicando a existência de ligação entre as impurezas e seus átomos vizinhos. Nas densidades locais, mostramos as isolinhas de densidade de carga na frente (em preto e vermelho para spins pra cima e para baixo respectivamente) variando de 0,0001 elétrons/Bohr³ até 0,1 elétrons/Bohr³, enquanto atrás temos uma isosuperfície em 0,001 elétrons/Bohr³ (em amarelo). As faixas de energias utilizadas para obter as densidades de estados locais, estão indicadas em cada legenda da figura e referenciadas como picos variando de (i) até (iv) contados da esquerda para a direita de energias mais baixas, considerando somente os estados ocupados (até o nível de Fermi) que formam ligação. Na apresentação de todas as densidades de estados, optamos por mostrar na ordem do número de elétrons

de valência. Portanto, utilizamos a seguinte ordem: hidrogênio tem 1 estado s de valência, boro tem 2 elétrons s e 1 p, carbono tem 2 s e 2 p, nitrogênio por sua vez tem 2 s e 3 p, oxigênio e enxofre são isoeletrônicos possuindo cada um 2 elétrons s e 4 elétrons p. Por último, discutimos o caso do N_2 .

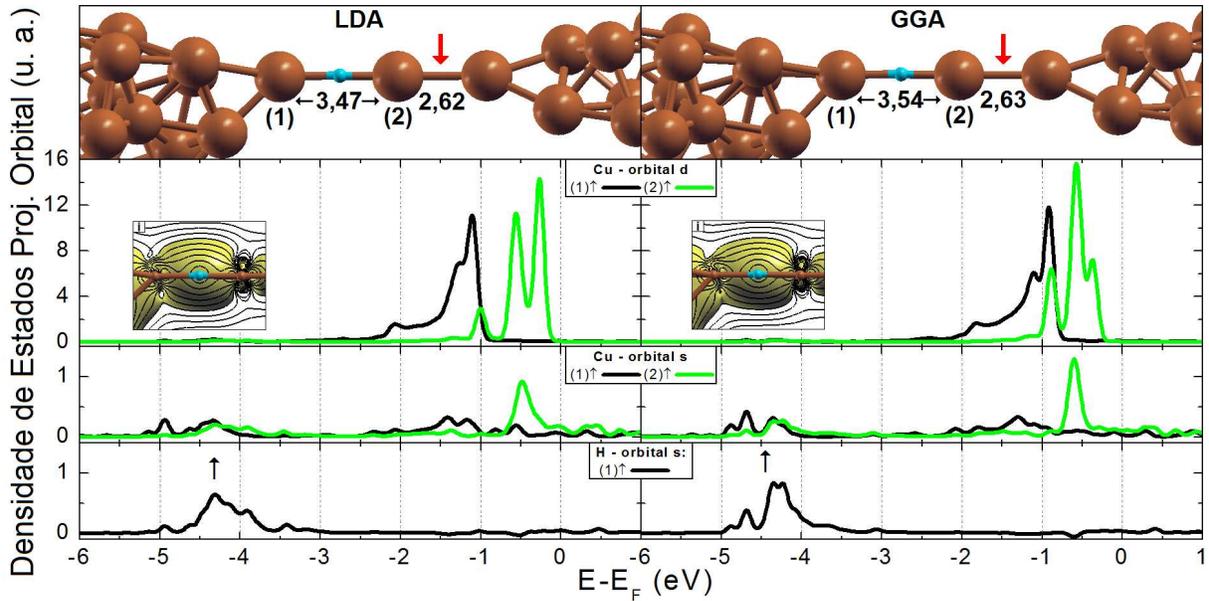


Figura 5.3: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com H, detalhando somente um pico (i) nas energias $(-4,03 \pm 1,23)$ eV para o LDA na esquerda e $(-3,75 \pm 1,25)$ eV para o caso GGA na direita na densidade de estados local.

Na Fig. 5.3, vemos a densidade de estados projetada por orbital da cadeia atômica linear com a impureza de hidrogênio nas aproximações LDA e GGA na esquerda e direita respectivamente. Podemos observar que os estados estão mais próximos do nível de Fermi e localizados no GGA do que no LDA no caso do átomo 1, já no átomo 2 o estado calculado com GGA está somente mais localizado, não apresentando muito deslocamento na energia em relação ao LDA. Para o pico (i), mostrado na Fig. 5.3 vemos uma ligação tipo s- d_{z^2} , mostrando uma alta delocalização do elétron s da impureza, mas evidentemente ligado a d_{z^2} com o átomo 2. Como o orbital d_{z^2} é o orbital d mais localizado com uma alta sobreposição espacial com o orbital s do cobre, vemos também uma contribuição deste orbital como pode ser visto pela densidade de estados do orbital s do cobre no pico (i).

Na Fig. 5.4, vemos a densidade de estados projetada por orbital da cadeia atômica linear com a impureza de boro nas aproximações LDA e GGA na esquerda e direita respectivamente. Podemos ver duas ligações: tipo s- d_{z^2} como a ligação do H mostrada acima associada ao pico (i) e outra p- d_{yz} tipo σ , já que podemos observar uma interpenetração frontal entre os orbitais associado ao pico (ii). Neste caso, todos os orbitais que participam da ligação são muito mais localizados em torno de -6,7 eV, provavelmente devido ao fato de que o estado s possui 2 elétrons com spin opostos, fechando a camada e conseqüentemente tornando-o mais localizado. Podemos ver isso também, ao compararmos a isosuperfície desta ligação s- d_{z^2}

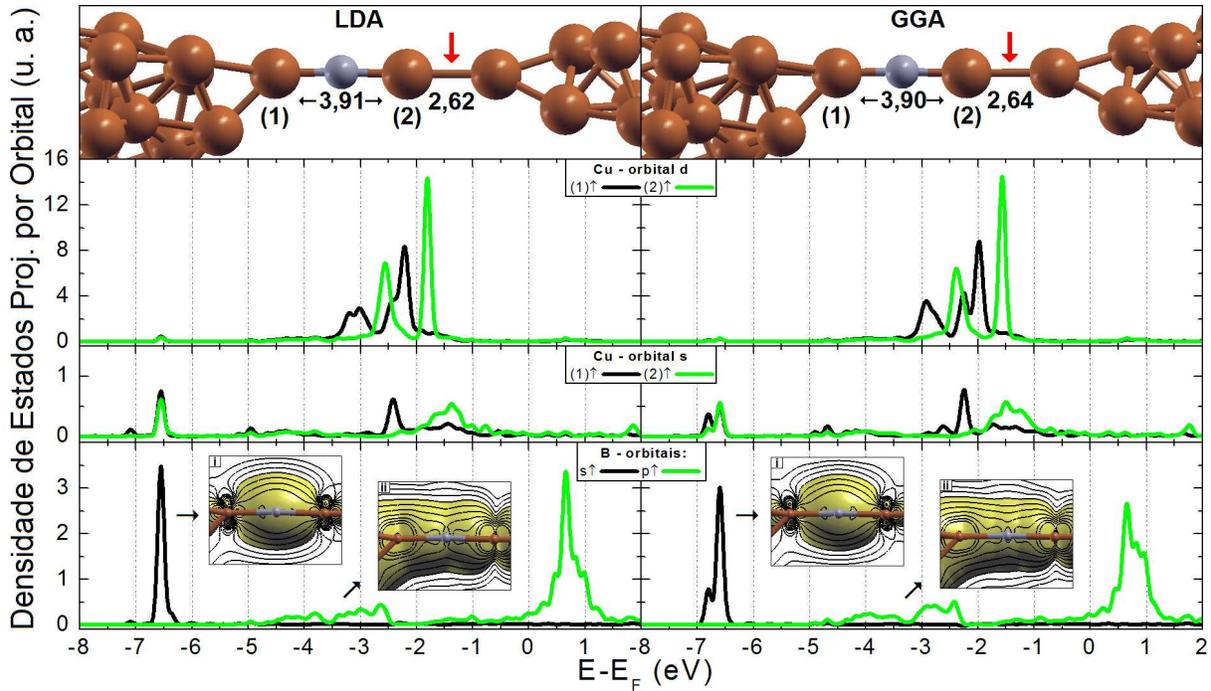


Figura 5.4: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com B, detalhando dois picos nas energias $(-6,71 \pm 0,51)$ eV e $(-3,80 \pm 1,41)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-6,67 \pm 0,34)$ eV e $(-3,59 \pm 1,41)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos (i) e (ii) na densidade de estados local.

com o caso do hidrogênio acima com somente um elétron. Embora, ambas as superfícies sejam parecidas, vemos que o volume ocupado no caso do boro é menor indicando uma maior densidade e localização. Se compararmos a diferença entre os volumes das duas isosuperfícies mostradas na Fig. 5.4, podemos ver facilmente que a densidade de carga é maior para o pico (i) do que o (ii), o que também pode ser concluído observando a diferença na intensidade dos picos entre as duas ligações, além do pico (i) ser muito mais localizado do que (ii), o que novamente pode ser explicado se considerarmos que o estado p tem somente um elétron que aumenta sua delocalização, por ser um estado de camada aberta.

Na Fig. 5.5, temos a densidade de estados por orbital da cadeia atômica de cobre com a impureza de carbono. Neste caso vemos uma leve anisotropia de spin que pode ser observada através da diferença de energia entre os picos associados aos estados de spin pra cima e pra baixo. Para este caso, temos 3 tipos de ligações: o pico (i) de maior intensidade, mostra claramente uma ligação tipo $s-d_{z^2}$ semelhante aos casos anteriores já discutidos, no pico (ii) vemos uma ligação $p-d_{z^2}$ tipo σ , enquanto no pico (iii) temos uma ligação π entre o orbital p perpendicular a direção do nanofio e d_{yz} , que se caracteriza como uma ligação mais fraca como pode ser visto pela isosuperfície que ocupa um volume muito maior do que no pico (ii). Pela regra de Hund, sabemos que se temos um elétron associado a um orbital p, obrigatoriamente um segundo elétron p deve ter mesmo spin, ficando espacialmente distante do primeiro

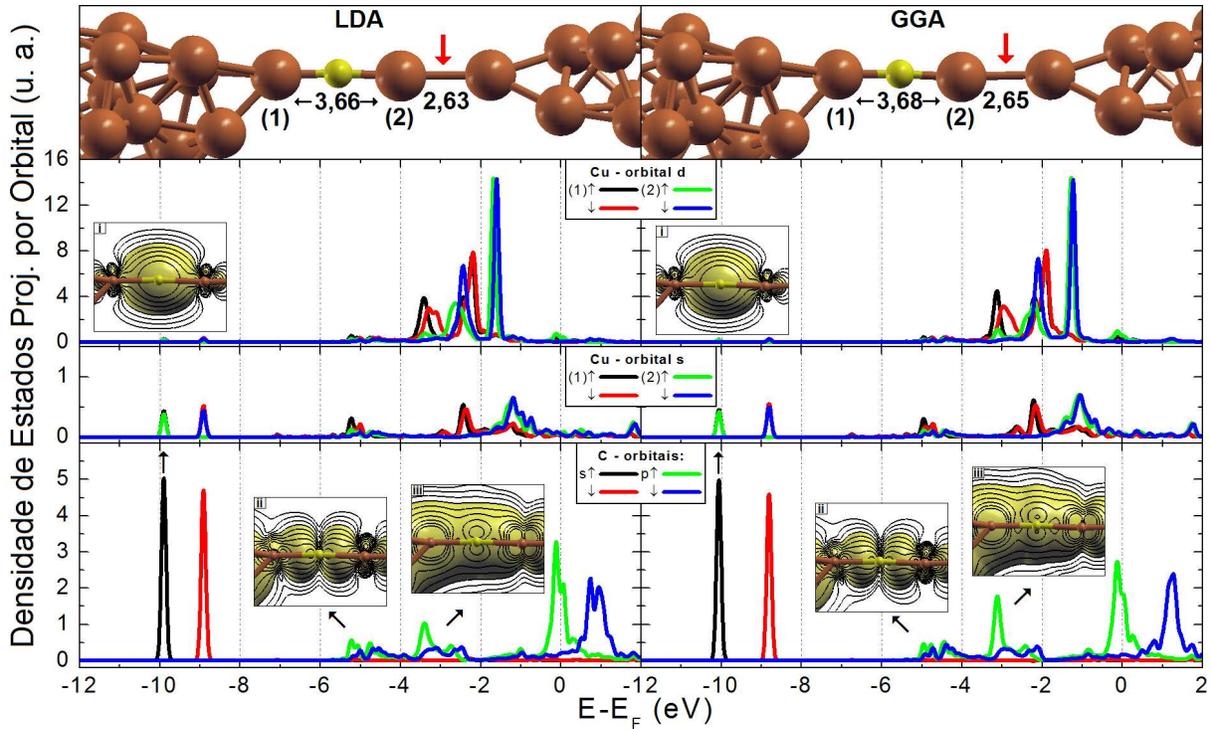


Figura 5.5: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com C, detalhando os picos nas energias $(-9,90 \pm 0,20)$ eV, $(-4,75 \pm 1,00)$ eV e $(-3,00 \pm 0,75)$ para o LDA na esquerda e em $(-10,05 \pm 0,20)$ eV, $(-4,58 \pm 0,83)$ eV e $(-2,80 \pm 0,95)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iii) na densidade de estados local.

já que pelo princípio de exclusão de Pauli ele não poderia ocupar o mesmo estado p. Isso é claro, quando vemos duas situações distintas para cada elétron p nos picos (ii) e (iii) em orbitais perpendiculares. Todas as densidades locais são de estados com spin para cima e ao lado desses picos, vemos outros picos de estados com spin pra baixo. Quando observamos as densidades locais desses picos de estados pra cima comparada aos estados com spin pra baixo, vemos diferenças pouco significativas quando integradas até o nível de Fermi, tendo uma contribuição pouco significativa por orbital no que se refere a anisotropia, entretanto ao considerarmos a densidade total vemos mais nitidamente esta diferença que pode ser vista na Fig. 5.10 onde comparamos as densidades totais de todas as impurezas de uma forma geral.

Na Fig. 5.6 temos a densidade de estados por orbital do nanofio de cobre dopado com nitrogênio. Neste caso, distinto dos demais vistos até agora, observamos o efeito mecanoquímico que causou a ruptura de ligações das pontas, no qual observamos claramente que a ligação entre cobre e essa impureza é mais forte do que as outras impurezas estudadas até agora levando a formação de uma cadeia atômica linear mais longa. No caso do nitrogênio, temos 2 elétrons s associados ao pico (i) e 3 elétrons p associados aos picos (ii), (iii) e (iv). O pico (i) assim como nos casos anteriores, nos mostra uma ligação tipo s-d_{z²} com uma contribuição do orbital s do cobre como já discutido. Os picos associados aos estados p nos

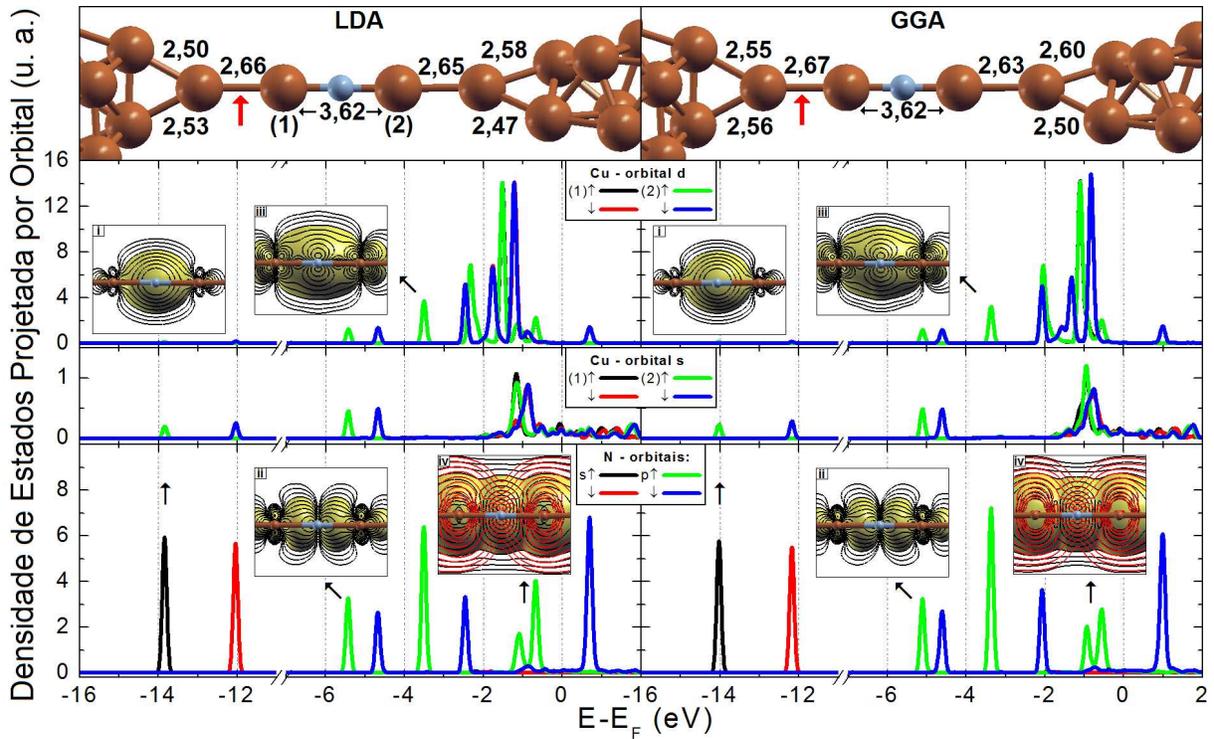


Figura 5.6: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com N, detalhando os picos nas energias $(-13,85 \pm 0,20)$ eV, $(-5,42 \pm 0,20)$ eV, $(-3,53 \pm 0,23)$ eV e $(-0,91 \pm 0,46)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-14,05 \pm 0,20)$ eV, $(-5,10 \pm 0,20)$ eV, $(-3,35 \pm 0,20)$ eV e $(-0,71 \pm 0,45)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iv) na densidade de estados local. Todos os picos são com spin para cima, a exceção do último no qual spin para cima e para baixo estão superpostos.

mostram em (ii) uma ligação $p-d_{z^2}$ tipo σ , enquanto em (iii) temos uma ligação $p-d_{xz}$ tipo π e em (iv) observamos uma forte anisotropia de spin muito próxima ao nível de Fermi, que nos remete a uma ligação fraca (maior isosuperfície) com relação as outras. Esta ligação é tipo π para estado com spin pra cima e tipo σ para spin pra baixo. Neste caso, de forma distinta do que foi observado até agora, vemos duas ligações fortes, uma $p-d_{z^2}$ tipo σ e uma outra $p-d_{xz}$ tipo π cujas isosuperfícies são muito menores que as observadas até então. Ou seja, dois elétrons em estados perpendiculares entre si fazem uma ligação com dois tipos de orbitais d, como no caso do carbono, entretanto neste caso enquanto a ligação σ $p-d_{z^2}$ associada ao pico (ii) é muito semelhante ao caso do carbono, o outro elétron do carbono faz uma ligação π muito fraca no pico (iii), como pode ser visto pelo volume ocupado pela sua isosuperfície que é muito maior do que os considerados para o nitrogênio. Portanto, vemos uma ordem natural para os elétrons ocuparem os estados p. Observando a ocupação dos orbitais p, a partir de energias mais baixas até o nível de Fermi, vemos que no caso do carbono, o primeiro elétron p associado ao pico (ii), faz uma forte ligação enquanto o elétron do pico (iii) mais próximo ao nível de Fermi faz uma ligação fraca. No caso do nitrogênio, além de termos os estados p muito mais localizados em torno das energias as quais eles

estão associados comparados a todas as impurezas consideradas aqui, vemos que tanto o primeiro quanto o segundo elétron fazem ligações significativamente fortes mostradas claramente pelas suas isosuperfícies muito menores comparadas a outros casos. Já no último elétron próximo ao nível de Fermi, temos uma ligação muito fraca associada a uma anisotropia de spin considerável. Portanto, vemos que no caso do nitrogênio aqui discutido, os três elétrons formam ligações em orbitais perpendiculares distintos e observamos uma combinação de dois tipos de ligação entre orbitais p e d caracterizadas por uma alta densidade de carga associados aos picos (ii) e (iii) que conseguem reforçar a ligação entre o cobre e o nitrogênio, a ponto de observamos um aumento da cadeia atômica linear através do rearranjo das pontas quando tensionado.

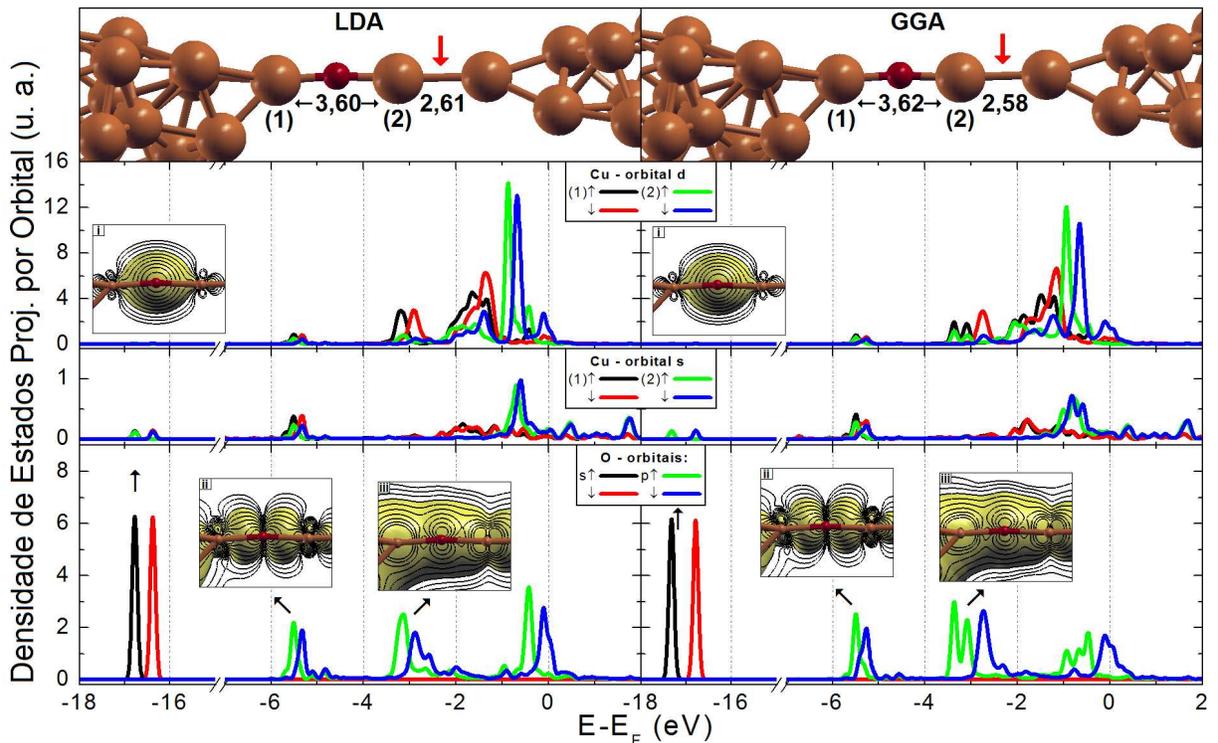


Figura 5.7: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com O, detalhando os picos nas energias $(-16,77 \pm 0,20)$ eV, $(-5,12 \pm 0,72)$ eV e $(-2,48 \pm 1,17)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-17,33 \pm 0,20)$ eV, $(-5,13 \pm 0,73)$ eV e $(-2,63 \pm 1,09)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iii) na densidade de estados local.

Na Fig. 5.7 mostramos a densidade de estados projetada por orbital da cadeia atômica linear de cobre dopado com uma impureza de oxigênio. Neste caso, podemos observar uma anisotropia de spin semelhante a do carbono que não está associada a um estado específico como no caso do nitrogênio. Podemos entender isso da seguinte forma, no carbono temos 2 elétrons p com spin para cima, que se mantêm espacialmente o mais distante possíveis tendo uma anisotropia mínima de spin, no caso do

oxigênio temos 4 elétrons p, sendo 3 com spin para cima e um com spin para baixo. Portanto, no oxigênio temos 2 elétrons p que estão no mesmo estado e novamente, dois elétrons com spin pra cima espacialmente distantes introduzindo como no caso do carbono, uma anisotropia mínima. Já no caso do nitrogênio, temos 3 elétrons p que se mantêm numa configuração mais espacialmente distantes, portanto a chance de ter uma anisotropia de spin neste caso é bem maior devido a correlação entre os 3 elétrons, o que também introduz a forte localização de estados em torno de energias bem definidas. No caso do oxigênio, temos estados bem mais localizados do que o hidrogênio, boro e carbono, no entanto não tanto quanto o nitrogênio. A ligação associada ao pico (i) é s- d_{z^2} , assim como para as outras impurezas. O pico (ii) está associado a uma ligação p- d_{z^2} tipo σ , sendo claramente a mais forte entre todos os estados, enquanto o pico (iii) está associado a uma ligação p- d_{yz} tipo π assim como no caso do carbono.

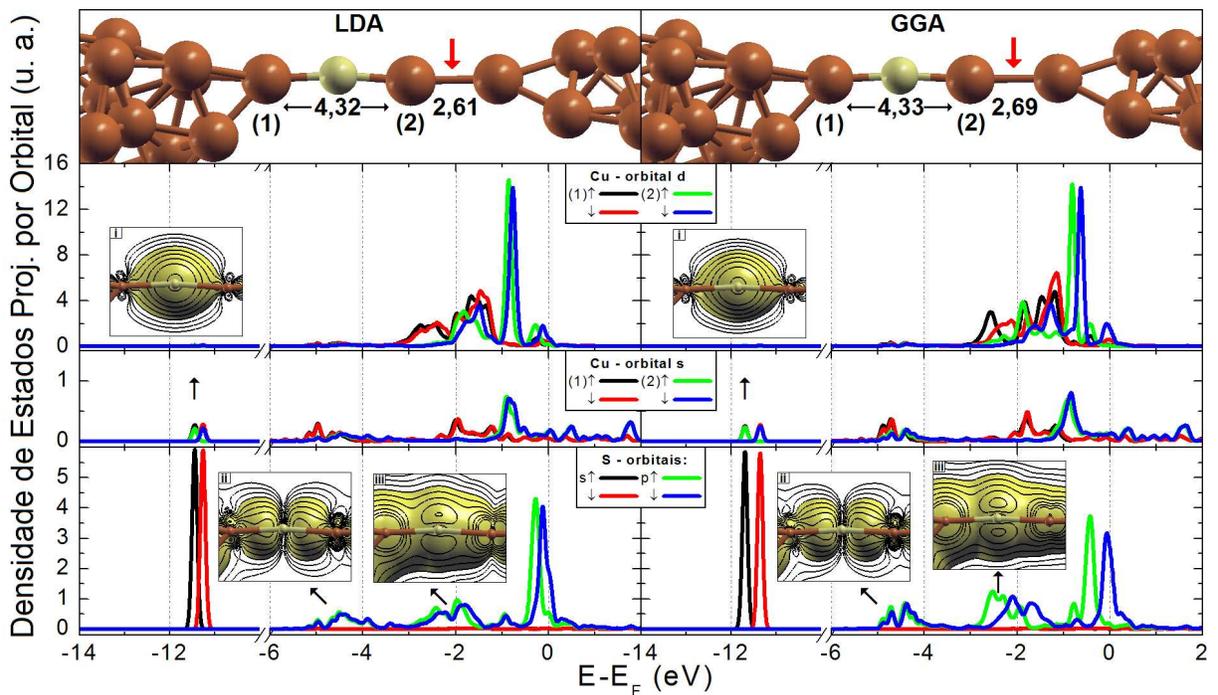


Figura 5.8: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com S, detalhando os picos nas energias $(-11,36 \pm 0,29)$ eV, $(-4,48 \pm 0,83)$ eV e $(-2,50 \pm 1,15)$ eV para o LDA na esquerda e em $(-11,53 \pm 0,38)$ eV, $(-4,15 \pm 0,90)$ eV e $(-2,13 \pm 1,13)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iii) na densidade de estados local.

Na Fig. 5.8, temos a densidade de estados por orbital do enxofre que é muito semelhante ao oxigênio já que ambos são isoeletrônicos. Vemos claramente uma ligação s- d_{z^2} associada ao pico (i), assim como para as outras impurezas, já o pico (ii) está associado a uma ligação p- d_{z^2} tipo σ , sendo a mais forte entre todos os estados como nos casos discutidos acima, enquanto o pico (iii) está associado a uma ligação p- d_{yz} tipo π . O enxofre, assim como carbono e oxigênio tem uma estrutura eletrônica muito semelhante devido à forma como os elétrons se distribuem para ocupar os estados p, como explicado acima.

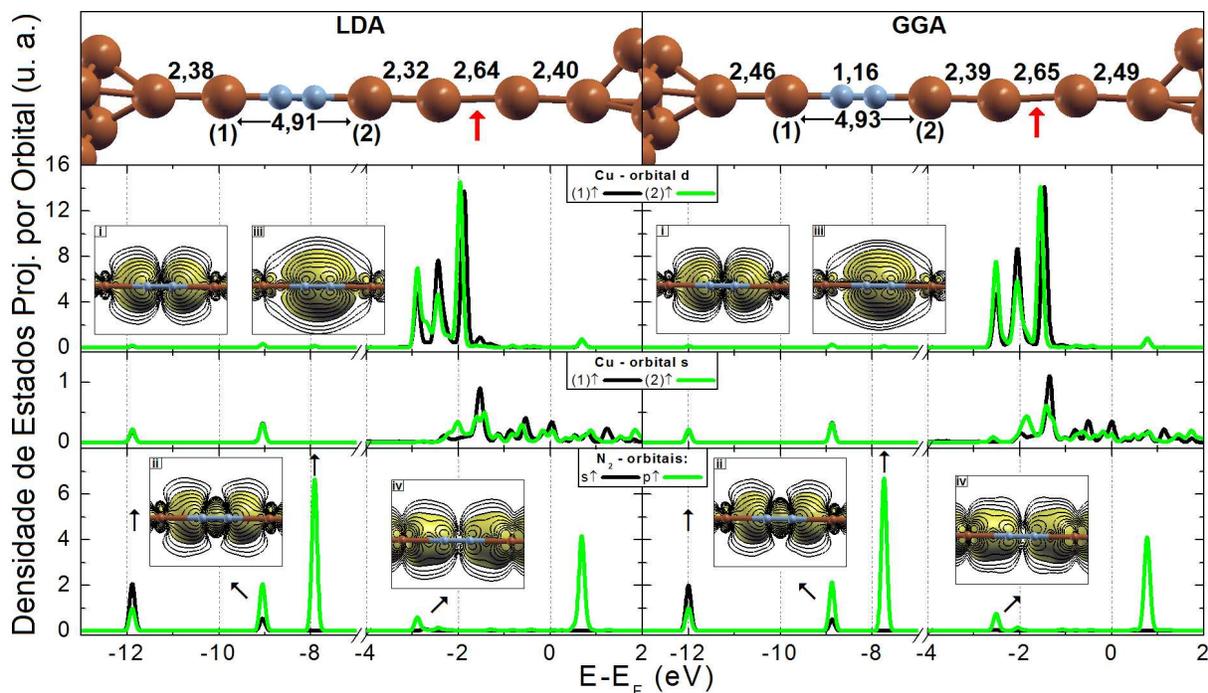


Figura 5.9: Densidade de estados e estrutura para nanofio de cobre dopado com N_2 , detalhando os picos nas energias $(-11,90 \pm 0,20)$ eV, $(-9,05 \pm 0,20)$ eV, $(-7,93 \pm 0,20)$ eV e $(-2,90 \pm 0,20)$ eV para o LDA na esquerda em $(-12,00 \pm 0,20)$ eV, $(-8,88 \pm 0,20)$ eV, $(-7,75 \pm 0,21)$ eV e $(-2,50 \pm 0,20)$ eV para o GGA na direita, sendo respectivamente os picos de (i) a (iv) na densidade de estados local.

Na Fig. 5.9, o último caso, temos a densidade de estados por orbital do nanofio de cobre dopado com N_2 . Neste caso, vemos uma contribuição do orbital s e p indicando uma hibridização entre esses orbitais tornando a ligação $s-d_z^2$ vista nos casos anteriores, uma ligação $sp-d_z^2$ para o pico (i), com forte aspecto no que tange as linhas de cargas de orbital s. No pico (ii) temos novamente uma hibridização formando a ligação $sp-d_z^2$ que como pode ser vista, é a ligação mais forte, mas neste caso vemos que as linhas de carga entre os átomos de nitrogênio evidenciam uma ligação σ entre os orbitais p de ambos, claramente a ligação do dímero mais forte e de mais baixa energia. O pico (iii) evidencia a ligação π do dímero que embora seja mais fraca que a ligação σ é a de maior densidade, sendo a mais provável. No pico (iv) vemos uma ligação π $p-d_{xz}$ e assim como o caso do nitrogênio trata-se de uma outra ligação forte, só que neste caso, vemos uma concentração de carga maior ainda o que evidencia a possibilidade de que a dopagem de nanofios de cobre com N_2 possa tornar a ligação ainda mais forte, o que também pode ser visto na Fig. 5.2 na qual vemos a cadeia dopada com N_2 evoluindo sob tensão para 6 átomos de cobre, maior cadeia de cobre vista nesse trabalho causada por uma única impureza. Quanto a diferença de energia entre estados de diferentes spins, não foi observada presença de anisotropia assim como nenhum estado próximo do nível de Fermi.

Nos casos das impurezas de H, B, C (Figs. 5.3 a 5.5) e também nos casos O e S (Figs. 5.7 e 5.8)

vemos que a densidade de estados do átomo 2 (vizinho a direita da impureza) está muito mais deslocada para o nível de Fermi do que comparada ao átomo 1 (vizinho a esquerda da impureza). Como vimos no capítulo anterior, quanto menor a coordenação mais as densidades estão deslocadas para o nível de Fermi, ou seja, o átomo 2 tem coordenação-2 enquanto o átomo 1 tem coordenação-3 está ligado a impureza e a dois átomos de cobre. No entanto para os casos N e N₂ (Fig. 5.9) vemos que com o aumento da LAC, os átomos vizinhos ficam com coordenação-2 e com distâncias entre ligações vizinhas muito próximas, de tal forma que a densidade de estados dos átomos de cobre 1 e 2 são praticamente iguais como podemos ver nas Figs. 5.6 e 5.9.

Orbitais das impurezas:	s	p	ligação-s	ligação-p
H 1s ¹	↑			
B [He] 2s ² 2p ¹	↑↓	↑,		σ d _{yz}
C [He] 2s ² 2p ²	↑↓	↑, ↑,	σ d _{z²}	σ d _{z²} , π d _{yz}
N [He] 2s ² 2p ³	↑↓	↑, ↑, ↑		σ d _{z²} , π d _{xz}
O [He] 2s ² 2p ⁴	↑↓	↑, ↑, ↑↓		σ d _{z²} , π d _{yz}
S [Ne] 3s ² 3p ⁴	↑↓	↑, ↑, ↑↓		σ d _{z²} , π d _{yz}

Tabela 5.3: Tipos de ligações encontradas entre cobre e impurezas.

Resumindo, podemos analisar de uma forma geral a ocupação de estados eletrônicos da seguinte maneira. Quando apenas um elétron ocupa o estado, ele é bem mais delocalizado, como pudemos ver em vários casos acima. É assim para o hidrogênio e boro, ambos tem orbitais delocalizados s e p respectivamente. Na medida em que vamos acrescentando mais elétrons, o próximo tipo de estado ocupado forma uma ligação p-d_{z²} tipo σ como o estado de mais baixa energia, seguido das ligações p-d_{xz} tipo π nos casos N e N₂ e p-d_{yz} tipo π nos casos restantes. Ou seja, como era de se esperar, podemos observar uma tendência na qual as ligações σ acontecerem em energias mais baixas que as ligações π, naturalmente como pode ser observado em todos os casos. Outro ponto, comum as impurezas de C, O e S é o pico próximo a energia de Fermi. As isosuperfícies referentes a este estado próximo ao nível de Fermi não apontam presença de ligação entre cobre e impurezas neste caso. No caso do carbono que só tem somente 2 elétrons p, podemos ver que este estado está no nível de Fermi praticamente desocupado, enquanto no caso S e O vemos que este pico tem uma intensidade bem maior e é mais localizado que os demais estados. Portanto podemos concluir que este pico se refere ao estado p que tem 2 elétrons, o que faz com que seja mais localizado além de não observamos uma ligação significativa com os átomos de cobre.

Na Fig. 5.10, podemos observar a densidade de carga total integrada até o nível de Fermi para os casos sem anisotropia de spin (esquerda) e com anisotropia de spin (direita) calculados com as aproximações LDA e GGA. Nos casos sem anisotropia, vemos que as configurações de isolinhas de carga são bem parecidas para os casos H e N₂ com uma forma esférica em torno das impurezas, entretanto no caso do N₂ vemos uma configuração de carga muito mais concentrada em torno da impureza evidenciando a

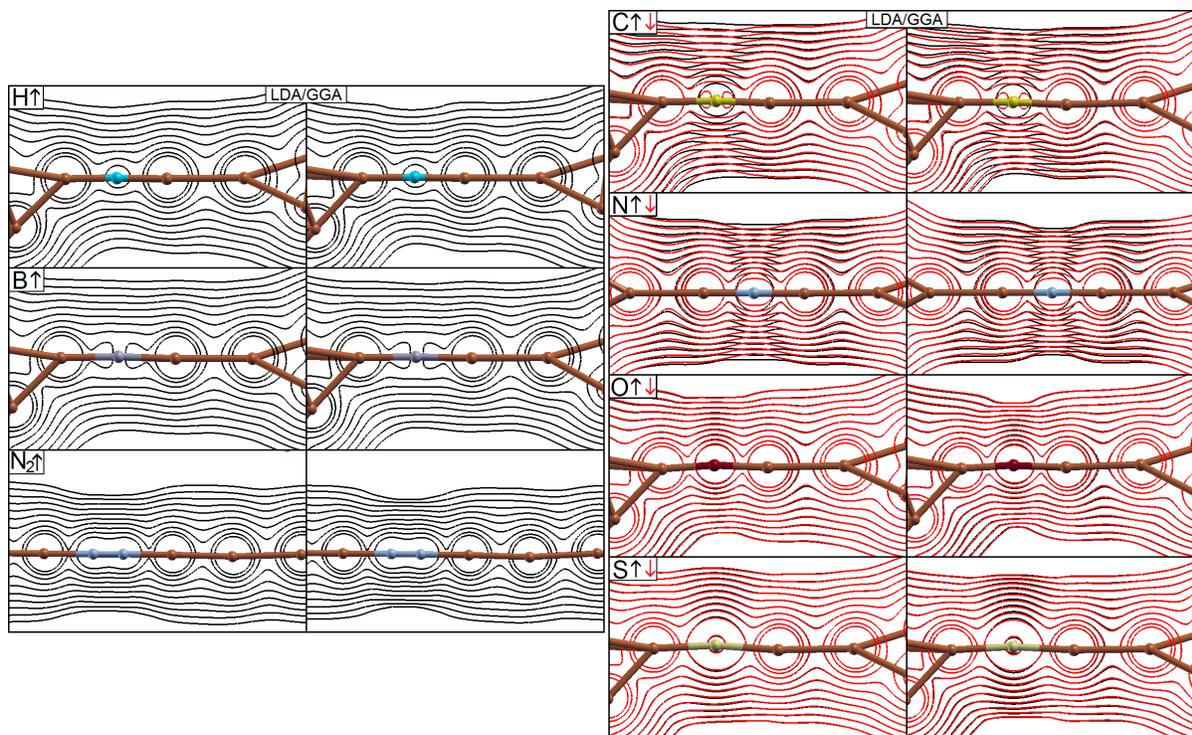


Figura 5.10: Densidade de carga total variando de 0,0001 elétrons/Bohr³ até 0,1 elétrons/Bohr³ (em escala logarítmica) para todos os casos. Na esquerda temos os casos H, B e N₂ e na direita C, N, O e S que apresentaram anisotropia de spin (linhas preta e vermelha correspondem a spin pra cima e pra baixo).

ligação mais forte entre N e átomos de cobre, além da carga maior. Podemos ver que a isolinha que une as impurezas com os átomos de cobre, são respectivamente a oitava para os casos H e B e a nona para o caso N₂, correspondendo respectivamente as densidades de carga de 0,013 e 0,036 elétrons/Bohr³. No caso do B, o orbital predominante na densidade de carga, quanto a forma do orbital é p, diferentemente dos casos H e N₂ que devido a sua forma esférica está mais associada ao orbital s. Considerando os casos com anisotropia de spin, vemos que os casos C e N, têm uma anisotropia mais visível, enquanto nos casos O e S ao compararmos as isolinhas, não vemos diferenças consideráveis entre spin para cima e para baixo. Nestes casos, todos têm simetria esférica. Podemos ver ainda que, só existe alguma diferença significativa com relação as aproximações LDA e GGA, no caso do O que nos mostra uma concentração de carga em torno da impureza consideravelmente maior no caso GGA que no LDA. Em todos estes casos, vemos que a oitava isolinha une as impurezas aos átomos de cobre vizinhos.

Neste capítulo, utilizando cálculos *ab initio* estudamos o efeito de impurezas leves nas propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de cobre, a partir de sua inserção na cadeia atômica linear evoluindo até a ruptura do nanofio, observando as distâncias e forças anteriores a ruptura. O conhecimento destas distâncias pode ser útil para explicar as grandes distâncias entre átomos de cobre que podem ser obtidas

por imagem de microscopia eletrônica assim como foi feito para nanofios de ouro [48, 51]. Entre as impurezas estudadas, N e N₂ apresentaram um novo efeito mecanoquímico: ao serem inseridas em nanofios de cobre, elas formam ligações não somente estáveis, mas também muito fortes com os átomos de cobre, de tal maneira que as pontas se rearranjam cedendo átomos para a cadeia atômica linear, sugerindo a possibilidade de reforçar a formação da cadeia atômica linear aumentando seu comprimento, através da produção de nanofios de cobre em atmosferas nitrogenadas. Mostramos ainda que, em ambos os casos, as ligações fortes tem caráter pd_{z^2} e pd_{xz} , sendo respectivamente tipo σ e π e fazemos uma discussão detalhada sobre as densidades de estados e cargas dos nanofios com todas as impurezas.

Capítulo 6

Nanofios [111] de Cobre e Ouro e de Parede Única

Neste capítulo, estudamos as diferenças e similaridades entre nanofios de cobre e ouro alongados na direção cristalográfica [111] sob tensão até suas rupturas usando dinâmica molecular *tight-binding* (TBMD). Em ambos os metais, o primeiro rearranjo significativo ocorre devido a um átomo do interior do nanofio que vai para a superfície do nanofio. Numa tentativa, objetivando compreender melhor a influência deste efeito na evolução dinâmica dos nanofios, consideramos suas configurações ocas onde os átomos do interior foram excluídos após a relaxação inicial para criar nanofios de parede (ou camada) única. Através da evolução dinâmica desses nanofios de parede única, obtemos informações sobre a formação da constrição de um átomo e sua evolução para as cadeias atômicas lineares. Estudando as forças calculadas suportadas por estes nanofios, mostramos que os nanofios de parede única podem suportar forças maiores antes do seu primeiro rearranjo estrutural comparados aos nanofios originais em ambos os metais.

6.1 Nanofios [111] de cobre e ouro

Em nanofios [111] de cobre e ouro, a formação das cadeias atômicas lineares aparenta ser fortemente influenciada pelos átomos do interior em suas tentativas de ir para a superfície do nanofio. De maneira a acessar a influência desses átomos no processo de afinamento desses sistemas, consideramos também um limite artificial desses nanofios no qual os átomos do interior do nanofio são removidos como será detalhado a seguir. Simulando a evolução de ambas as estruturas (nanofios e nanofios de parede única), podemos entender melhor a formação das cadeias atômicas lineares. Portanto, fizemos simulações utilizando TBMD para cada nanofio de cobre e ouro e suas configurações de parede única. Nossos primeiros resultados mostram a evolução dos nanofios assim que são alongados a partir da estrutura relaxada, evoluindo para uma constrição de um átomo e em seguida formando a cadeia atômica linear. No estágio final, podemos

observar a ruptura dos nanofios de ambos os metais.

Para estudarmos os nanofios de cobre e ouro [111] até a ruptura, utilizamos o mesmo procedimento computacional mostrado no capítulo 2 no estudo dos nanofios de cobre. O nanofio de cobre [111] é inclusive, o mesmo nanofio mostrado naquele capítulo. Entretanto, neste capítulo estudamos juntamente o nanofio de ouro [111] que mostrou ter diversas similaridades e diferenças curiosas quando comparado ao cobre. O procedimento de simulação aplicado ao nanofios de cobre e ouro consistiram de quatro passos: (i) resfriamento simulado partindo de 400 K e 600 K para cobre e ouro respectivamente até temperaturas menores do que 50 K em 5 ps (5000 passos de dinâmica molecular) com parâmetro de fricção iônica de $0,001 \text{ fs}^{-1}$ para ambos os nanofios. Estas estruturas foram inicialmente alongadas por 1,2% comparado ao sólido macroscópico (comprimento inicial foi de 25,32 Å para cobre e 28,62 Å para ouro); (ii) O comprimento dos nanofios foi aumentado na direção [111] em 0,5 Å e o sistema foi aquecido para 400 K e 600 K (cobre e ouro); (iii) Novo resfriamento simulado feito em 3 ps; (iv) Os passos de (ii) a (iii) foram repetidos até a ruptura.

As configurações iniciais dos nanofios foram produzidas como uma pilha de 12 planos com 7, 6 e 7 átomos por camada repetido 4 vezes, perpendicular a direção [111] de crescimento num total de 80 átomos como mostrado no capítulo 4. No caso das configurações de parede única, a serem mostradas na próxima seção, a estrutura inicial foi obtida a partir da estrutura após a primeira relaxação onde os átomos do interior (8 átomos) foram removidos para criar nanofios ocos com uma forma tubular. Estes nanofios de parede única tem 6 átomos em 12 camadas dando um total de 72 átomos. A partir daí, o procedimento de simulação é idêntico ao procedimento descrito acima de (ii) a (iv). O propósito deste exercício é comparar a evolução destes dois tipos de estruturas e as consequências para a formação das pontas, cadeias atômicas lineares e evolução das forças sustentadas por estes nanofios.

A Fig. 6.1 mostra a evolução do nanofio de cobre alongado na direção [111]. A Fig. 6.1 a esquerda mostra a evolução de (i) a primeira estrutura relaxada até (viii) a constrição de um átomo. A estrutura relaxada em (i) tem uma forma tubular que é uma camada (111) enrolada formada por 12 planos com 6 átomos por anel em cada plano na seção reta do fio e 8 átomos dentro do tubo formando 4 pares de dímeros. Após isso, os átomos coloridos mostrados de (ii) a (viii) evidenciam a formação das duas pontas (átomos amarelos e azuis) e a participação de dois átomos do interior (vermelhos) na formação de ambas as pontas. A estrutura em (ii) mostra os átomos do interior (vermelhos) onde um deles (átomo de baixo) migrou para superfície, porém mantendo a ligação com o outro átomo do interior (átomo de cima). Esta deformação mostra o início de um pescoço com dois anéis de 5 átomos formados pelo átomo vermelho de baixo e por quatro átomos amarelos no lado esquerdo e dois átomos amarelos e três azuis no lado direito com um átomo vermelho entre estes dois anéis de cinco átomos. Então em (iii) o átomo do interior (vermelho de cima) quebra a ligação com o outro átomo (vermelho de baixo) e também se dirige a superfície do nanofio e a estrutura evolui em um movimento em conjunto formando um anel de três átomos entre dois anéis de cinco átomos. De (iv) a (vii), podemos ver o pescoço afinando e

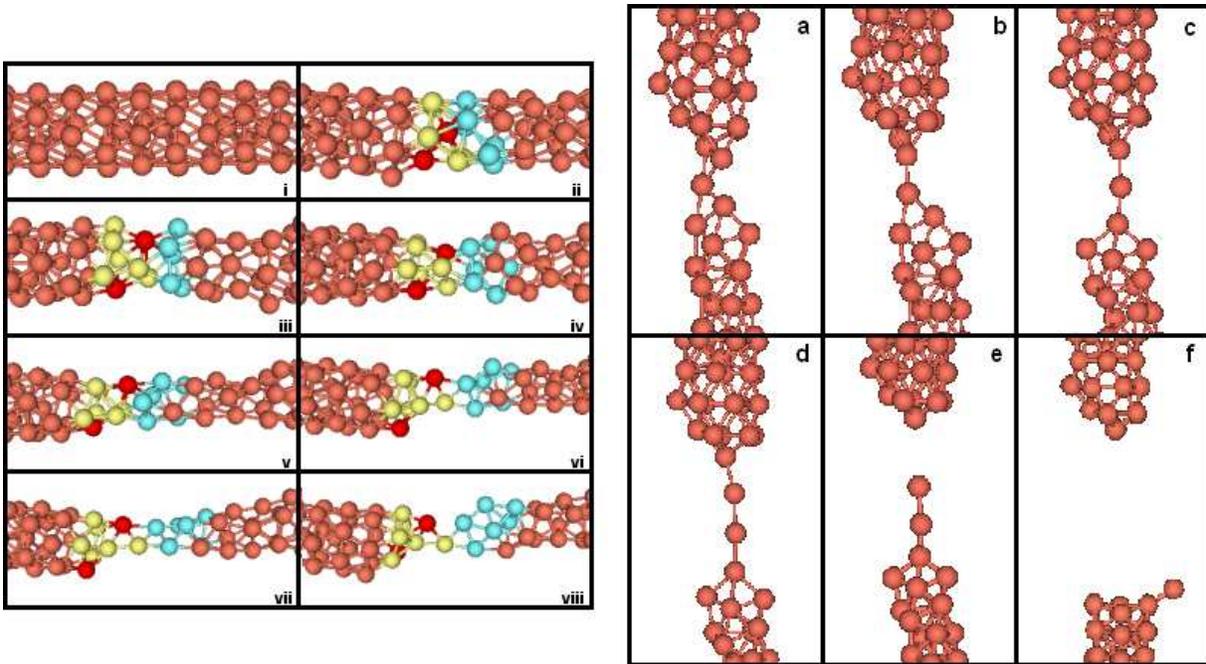


Figura 6.1: Nanofio de cobre alongado na direção [111]: (i) Estrutura inicial relaxada e sua evolução até (viii) a constrição de um átomo. Em (a) até (f) temos a constrição de um átomo evoluindo para a formação da cadeia atômica linear até (f) a ruptura [108].

tornando-se uma estrutura em forma de escada. O anel de cinco átomos (em azul) cede à tensão sendo então deformado formando (viii) a constrição de um átomo. Em simulações anteriores [49] a migração de átomos do interior em direção a superfície foi observada para nanofios de ouro quando puxados. No entanto, neste caso, antes do pescoço ser formado houve uma formação de um anel inteiro com seis átomos do interior. Apesar de não observamos tal processo nestas simulações, a formação do anel inicial é muito similar, sendo causada por átomos presos no interior do nanofio que provocam a aparência de defeitos locais no nanofio. A Fig. 6.1 a direita mostra a evolução de ambas as pontas e a formação da cadeia atômica linear desde (a) a constrição de um átomo até (f) a retração das pontas causado pela ruptura do nanofio. Indo de (b) a (c), a ponta inferior cede um átomo à cadeia atômica linear e de (c) a (d) a ponta de cima contribui com mais um átomo a cadeia atômica linear, formando uma cadeia atômica linear curta com quatro átomos. Em (e) a ruptura do nanofio ocorre e conseqüentemente a ponta de cima retrai. Em (f) a cadeia atômica linear foi incorporada a ponta de baixo seguindo de uma reconstrução da ponta. A reconstrução da ponta de baixo quando a cadeia atômica linear foi incorporada, mostra que a estabilidade aparente da ponta ao longo da sua formação foi causada pela presença da cadeia atômica linear, sendo isso uma evidência da dificuldade de se formar uma ponta estável de cobre com baixa coordenação. Por outro lado, a ponta de cima ao longo de todo alongamento manteve a mesma estrutura de (a) até (c), porém em (d) esta ponta cede um átomo tornando se muito estável e simétrica com 1/5/6 átomos. Depois da formação dessa ponta estável, rearranjos estruturais das pontas colocando mais átomos na cadeia atômica

linear tornam-se difíceis e a tensão causa a ruptura do nanofio.

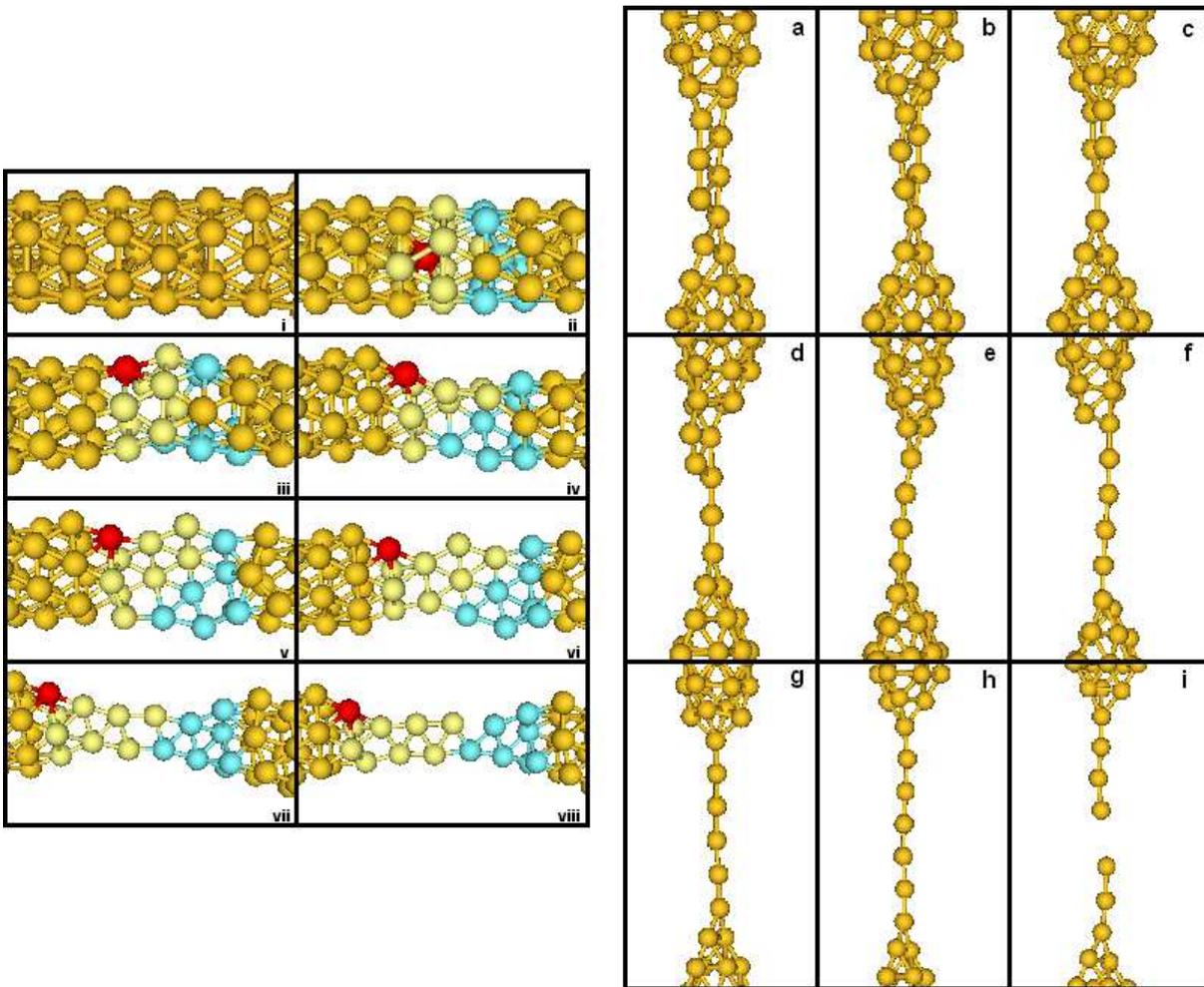


Figura 6.2: Nanofio de ouro alongado na direção [111]: (i) Estrutura inicial relaxada e sua evolução até (viii) a constrição de um átomo. Em (a) temos a constrição de um átomo, a formação da cadeia atômica linear até (i) a ruptura [108].

A evolução do nanofio de ouro está detalhada na Fig. 6.2. Nesta figura a esquerda temos (i) a estrutura após a primeira relaxação, onde podemos observar a similaridade com a estrutura obtida no caso do cobre descrito anteriormente. Em (ii) temos o nanofio após três esticadas, no qual o átomo (em vermelho) está ligado a outro átomo formando um dímero dentro do nanofio. O nanofio de ouro mostra uma tendência de se tornar oco devido a migração de átomos do interior para a superfície. Este átomo (em vermelho) quebra a ligação do dímero e (iii) vai para a superfície. Este movimento a superfície eventualmente adiciona um plano a mais de átomos perpendicular a direção de alongamento, os átomos envolvidos no processo de afinamento foram coloridos em amarelo e azul. Em (iv) uma casca aberta é formado por estes átomos amarelos e azuis. Em (v) a casca aberta torna-se uma estrutura planar. Esta estrutura planar evolui para uma forma em escada em (vi) e torna-se uma estrutura em forma de escada

com oito átomos em (vii). O átomo amarelo ligado a dois átomos azuis, quebra sua ligação superior para formar a constrição de um átomo em (viii). Na Fig. 6.2 na direita, temos a evolução de ambas as pontas e a formação da cadeia atômica linear. Primeiro, (a) a estrutura em forma de escada com a constrição de um átomo evolui progressivamente para formar a cadeia atômica linear (b) com um átomo. Em (c), a ponta de cima formada por $1/2/2$ átomos é muito fraca comparada com a ponta de baixo que é muito mais estável com $1/2/4$ átomos. Portanto, tanto em (d) quanto (e) átomos são retirados da ponta de cima para a cadeia atômica linear, tornando-a com quatro átomos em (e). De (f) para (g) a ponta de cima reconstrói dando mais dois átomos a cadeia atômica linear e tornando-se mais simétrica, com $1/4/6$ átomos poranel. Em (h) a ponta de cima perde mais um átomo para a cadeia atômica linear evoluindo para uma estrutura com $1/3/6$ átomos. A ponta de baixo mantém-se com $1/2/4$ átomos de (a) até (i) onde ocorre a ruptura e retração das pontas. Observamos também que no caso do nanofio de ouro, as pontas são mais simétricas durante a evolução dinâmica em contraste com o nanofio de cobre.

Existem pelo menos, quatro similaridades interessantes entre os nanofios de cobre e ouro. Primeiro, após a relaxação inicial de ambos os metais relaxam para um tubo com uma superfície (111) com oito átomos dentro formando quatro dímeros. Segundo, em ambos os casos, a formação do primeiro rearranjo significativo foi causado por um átomo do interior (em vermelho) que deixa o interior do nanofio e vai para a superfície do nanofio. Este evento modifica ambos os nanofios fazendo-os assimétricos em torno deste átomo. O efeito do primeiro rearranjo estrutural em ouro pode ser observado nos perfis de força dos nanofios [3, 105]. A terceira similaridade é a estrutura em escada que se forma próximo a constrição de um átomo em ambos os metais e a forte tendência de produzir uma estrutura planar ou uma superfície na formação de ambos os nanofios é a quarta similaridade. Além das similaridades mencionadas existem também diferenças interessantes entre eles, a cadeia atômica linear no nanofio de cobre é menor do que a do ouro e as pontas são menos simétricas [3].

6.2 Nanofios [111] de parede única de cobre e ouro

A evolução dinâmica de ambos os nanofios evidencia a importância dos átomos do interior dos nanofios na formação do primeiro rearranjo estrutural significativo. Para termos uma idéia melhor da formação da cadeia atômica linear, excluímos esses átomos após a relaxação inicial dos nanofios originais para criar os nanofios artificiais de parede única estudando sua evolução similarmente ao que foi feito para os nanofios anteriormente. A Fig. 6.3 mostra a evolução dinâmica do nanofio de parede única de cobre de (i) a estrutura tubular inicial que evoluiu para (ii) uma estrutura com $4/3/4$ camadas de átomos destacada pelos átomos coloridos, que é o início da constrição. Esta estrutura evolui para uma estrutura (v) em escada similar as estruturas de cobre e ouro discutidas acima. Indo de (a) a (b) a ponta de cima cede um átomo a cadeia atômica linear e de (b) para (c) a ponta de baixo fornece um átomo a cadeia atômica linear, formando em (c) uma cadeia atômica linear com 3 átomos. Em (d) a ruptura ocorre próxima a

ponta de cima simétrica (como mostrado acima no caso do nanofio de cobre) e em (e) temos a retração de ambas as pontas e a incorporação da cadeia atômica linear pela ponta de baixo. No nanofio de parede única de cobre temos a formação de uma estrutura com 1/4/4 átomos para a ponta de cima, uma vez que a ponta de baixo tornou-se plana como no caso do nanofio de cobre discutido acima.

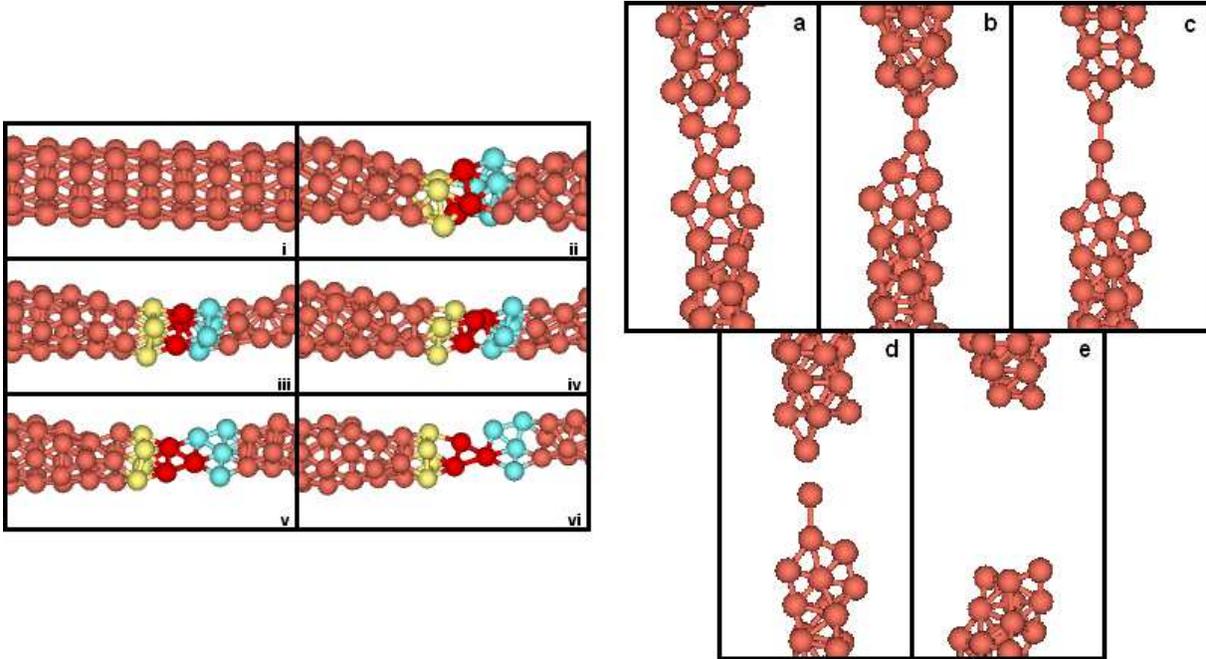


Figura 6.3: Nanofio de cobre de parede única: (i) Evolução da estrutura tubular produzida a partir do nanofio [111] original após a primeira relaxação até (vi) a constrição de um átomo ser formada. (a) Constrição de um átomo que evolui para a formação da cadeia atômica linear e pontas até (e) a ruptura [108].

A Fig. 6.4 mostra o caso do nanofio de parede única de ouro, apresentando a evolução da (i) estrutura inicial para (ii) uma estrutura assimétrica com 4/3/5 átomos (coloridos) que marca o início da constrição. Ligações começam a romper ao longo do processo de alongação, formando em (v) uma estrutura com duas cadeias que evolui de (vi) a (vii) numa estrutura em escada. Finalmente, em (viii) a constrição de um átomo é formada. Neste caso, como no nanofio de ouro a evolução que leva a constrição de um átomo (a) foi obtida a partir da estrutura em escada. A formação da cadeia atômica linear neste caso evoluiu de (b) até (c) numa linha com quatro átomos sendo, portanto, menor que no nanofio de ouro. Neste caso, as pontas têm poucos átomos comparados com o caso do nanofio (1/3/5 átomos para ponta de cima e 1/2/4 para a de baixo). Em (d) temos a ruptura do nanofio de parede única resultando da quebra da ligação do meio da cadeia atômica linear. Um ponto importante é que ambos os nanofios de parede única resistem a mais tensão e sustentam sua estrutura para comprimentos maiores do que os nanofios discutidos previamente, até ser vencido pela tensão, porém com um rearranjo dos átomos mais significativo comparado aos seus respectivos nanofios. Nestes casos, o comprimento da cadeia atômica

linear dos nanofios de cobre e ouro foi menor do que nos nanofios originais.

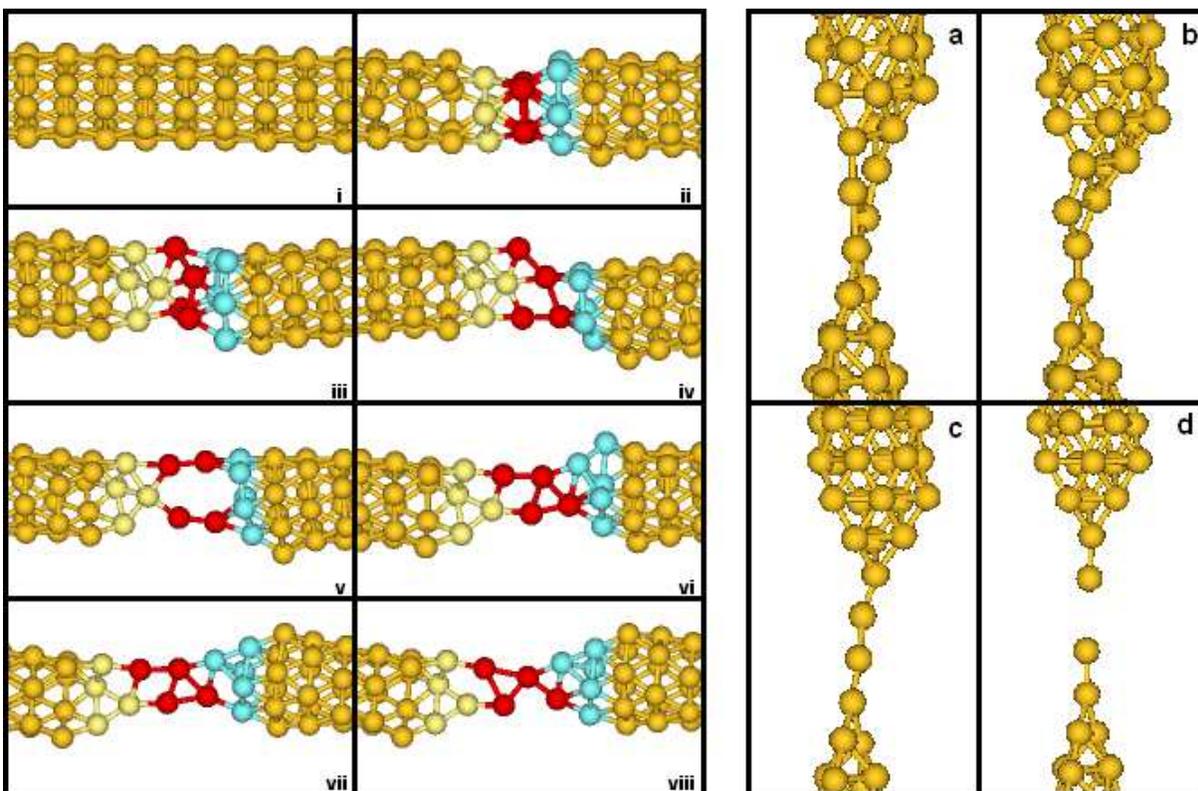


Figura 6.4: Nanofio de ouro de parede única: (i) Estrutura tubular construída a partir do nanofio [111] original após a primeira relaxação até a constrição de um átomo em (viii). Em (a) temos a constrição de um átomo que evolui para a formação da cadeia atômica linear e pontas até (d) a ruptura [108].

6.3 Comparação das forças

O estudo de forças sustentadas pelos nanofios de parede única durante o alongamento pode ser uma ferramenta útil para comparar qualitativamente nossas simulações com resultados experimentais. Na Fig. 6.5, nós apresentamos as forças sustentadas em função dos comprimentos dos nanofios de parede única de cobre e ouro, junto com estruturas selecionadas que representam rearranjos significativos. Ambos os perfis de força tem o comportamento dente-de-serra para todo processo de alongamento até a ruptura. Os nanofios de parede única podem suportar forças maiores do que os nanofios originais antes do primeiro rearranjo estrutural significativo. Para o nanofio de cobre de parede única, obtemos uma força de aproximadamente 13 nN antes do primeiro rearranjo significativo (Fig. 6.5), uma vez que para o nanofio [111] de cobre nas simulações anteriores (para nanofio de diâmetro similar) resultou numa máxima força em torno de 9 nN [3, 105]. Para nanofio de parede única de ouro, a máxima força foi em torno de 10 nN, sendo que no nanofio foi 7 nN [3]. Estas diferenças podem ser entendidas se considerarmos que os nanofios

de parede única são mais simétricos do que os nanofios originais e dado que estes não possuem átomos no interior que são responsáveis pelos defeitos localizados onde os rearranjos estruturais são iniciados. Estes resultados sugerem que similarmente ao que ocorre em nanotubos de carbono, configurações mais simétricas de nanofios podem suportar tensões mecânicas maiores em nanofios metálicos. Uma vez que os nanofios de parede única cedem a tensão, as modificações estruturais são mais significativas do que no caso dos nanofios.

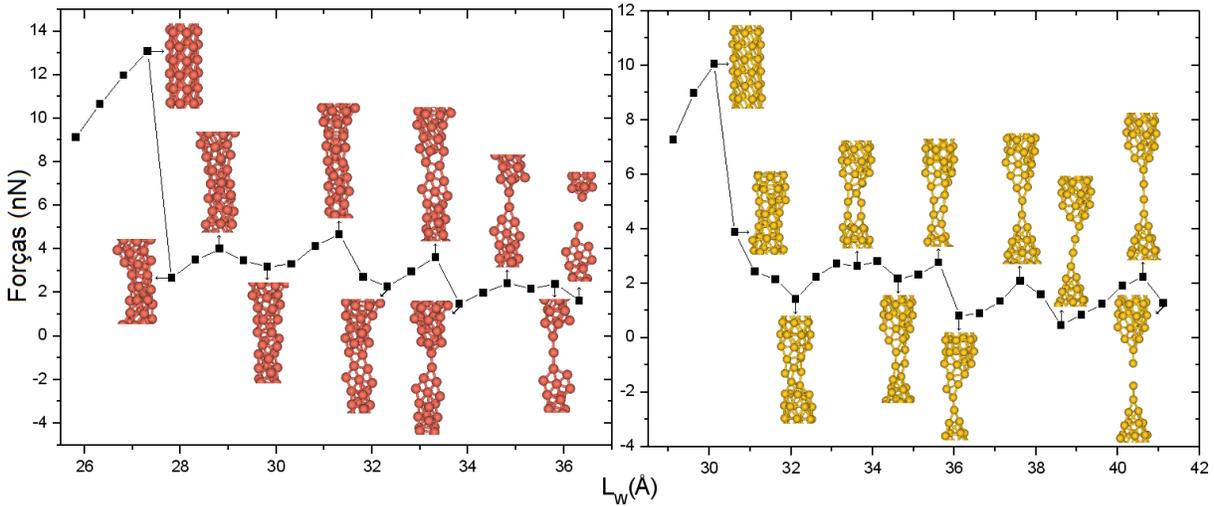


Figura 6.5: Forças sustentadas pelos nanofios de parede única de cobre (a esquerda) e ouro (a direita) [108].

As forças próximas a ruptura são em torno de 1,5 nN para nanofios de ouro [3, 49, 50] e também para sua configuração de parede única em boa concordância com a observação experimental [117]. As forças até a ruptura são entre 1,6 a 2,0 nN para nanofios de cobre alongados ao longo de diferentes direções cristalográficas [105]. Aqui, para o nanofio de cobre de parede única a força é em torno de 1,6 nN, em boa concordância com os outros resultados. A similaridade entre estes valores para os nanofios e nas suas configurações de parede única é consequência do fato que a ruptura ocorre na cadeia atômica linear em todos os casos.

Finalmente, investigamos o comportamento da força em função do diâmetro dos nanofios, mantendo a distância entre átomos vizinhos e variando o diâmetro dos nanofios de parede única. Foram feitas simulações com nanofios de parede única de 6 a 11 átomos por camada (total de 72 a 132 átomos por estrutura) até o primeiro rearranjo significativo (Fig. 6.6). Nestes nanosistemas, a força sustentada é proporcional ao número de ligações [9], portanto o aumento da força nos nanofios de parede única é proporcional ao seu diâmetro. Quando calculamos as forças pelo número de átomos de cada caso, não observamos variações significativas com o diâmetro. Outro ponto interessante é que, nanofios de cobre de parede única sustentam forças maiores do que no ouro. Podemos observar também que para um grande número de configurações, nanofios de cobre de parede única (6, 9 e 11 átomos por anel) podem sustentar

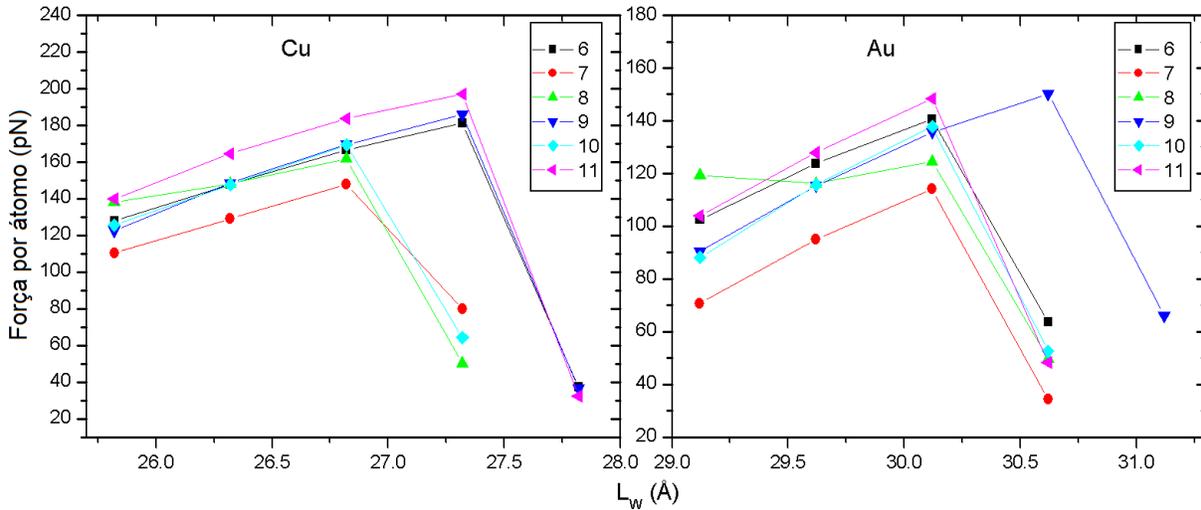


Figura 6.6: Perfil de forças (por átomo) dos nanofios de parede única de cobre e ouro com diferentes diâmetros (número de átomos por anel) até o primeiro rearranjo significativo [108].

tensão para comprimentos L_W maiores. Por outro lado, apenas uma configuração de nanofio de ouro de parede única (9 átomos por anel) apresentou esta mesma resistência ao rearranjo estrutural. Acreditamos que estes dois fatos podem ser explicados pela diferença entre as propriedades elásticas de ouro e cobre, reproduzindo nestes condutores de tamanho quântico o comportamento observado no sólido macroscópico [118].

Neste capítulo, estabelecemos algumas diferenças e similaridades entre nanofios de cobre e ouro sob tensão ao longo da direção [111]. Primeiro, ambos os metais tem uma forte tendência a expor planos (111) que é uma superfície de empacotamento fechado [105]. Segundo, o rearranjo estrutural que eventualmente forma a constrição de um átomo é causado por alguns átomos que deixam o interior do nanofio e se dirigem a superfície. Outra similaridade é a formação da estrutura em forma de escada que evolui para a constrição de um átomo. Foram estudados nanofios de parede única de cobre e ouro para comparar com os resultados dos nanofios. Estas configurações podem suportar tensões maiores, porém quando reconstróem devido à tensão, as modificações estruturais são muito mais significativas envolvendo o movimento em conjunto de vários átomos. Estes nanofios de parede única produziram cadeias atômicas lineares menores do que nos nanofios, evidenciando como os átomos do interior podem afetar a construção da cadeia atômica linear e pontas. Finalmente, investigamos a dependência das forças máximas sustentadas até o primeiro rearranjo significativo com relação ao diâmetro dos nanofios de parede única. Variando o diâmetro dos nanofios de parede única, concluimos que estas forças não variam significativamente com o diâmetro, porém nanofios de cobre e suas configurações de parede única suportam mais tensão do que no ouro, indicando uma menor maleabilidade do cobre comparado ao ouro, como observado no sólido macroscópico.

Capítulo 7

Nanofios Helicoidais [110] de Ouro

Experimentos mostraram que nanofios de ouro formados ao longo da direção [110] reconstróem sob tensão em estruturas helicoidais como pudemos ver na introdução. Neste capítulo, usando dinâmica molecular *Tight-Binding* (TBMD) discutiremos como esta reconstrução ocorre. Além disso, quando estes nanofios evoluem sob alongação para formar cadeias atômicas lineares, formam pontas pouco simétricas que são um requisito para interromper o crescimento da cadeia atômica linear, portanto, esta falta de simetria leva a formação de cadeias maiores, pois átomos são mais facilmente extraídos das pontas tornando as cadeias mais longas do que em outros casos de nanofios alongados em outras direções. Além disso, usamos cálculos *ab initio* para estudar o nanofio obtido da simulação TBMD em estágios próximos a ruptura, comparando as distâncias entre átomos da cadeia atômica linear e forças antes da ruptura calculadas com ambos os métodos e estudamos a estrutura eletrônica de átomos de diferentes coordenações. Finalmente, consideramos outras estruturas de nanofios [110] de diferentes diâmetros e comprimentos, mostrando que também evoluem para estruturas helicoidais.

7.1 Evolução dinâmica

Na primeira parte desse estudo usando TBMD, observamos a evolução dinâmica de um nanofio de ouro [110] produzido a partir do sólido macroscópico de forma similar a outras simulações discutidas em capítulos anteriores. A estrutura inicial é formada por 85 átomos empilhados em 10 planos alternando entre 8 e 9 átomos por plano, orientado ao longo da direção [110], sendo idêntica a estrutura do nanofio de cobre [110] mostrado no capítulo 4, mas considerando o parâmetro de rede do ouro. O protocolo de simulação utilizado é o seguinte: (i) A estrutura inicial tem sua temperatura configurada em 600 K, sendo então relaxada (resfriamento simulado) por 5000 passos de dinâmica molecular (5 ps), o que resultou numa geometria cilíndrica helicoidal com os átomos da superfície reconstruindo numa superfície densamente empacotada como será discutido na Fig. 7.1 abaixo; (ii) O nanofio é alongado em 0,4 Å; (iii) A temperatura é aumentada em 600 K; (iv) O sistema é relaxado por 3000 passos de dinâmica molecular

(3 ps) para temperaturas inferiores a 50 K. Os passos de (ii) a (iv) são repetidos até a ruptura do nanofio. Este protocolo foi usado com sucesso para estudar nanofios de ouro [49, 50] e cobre [105].

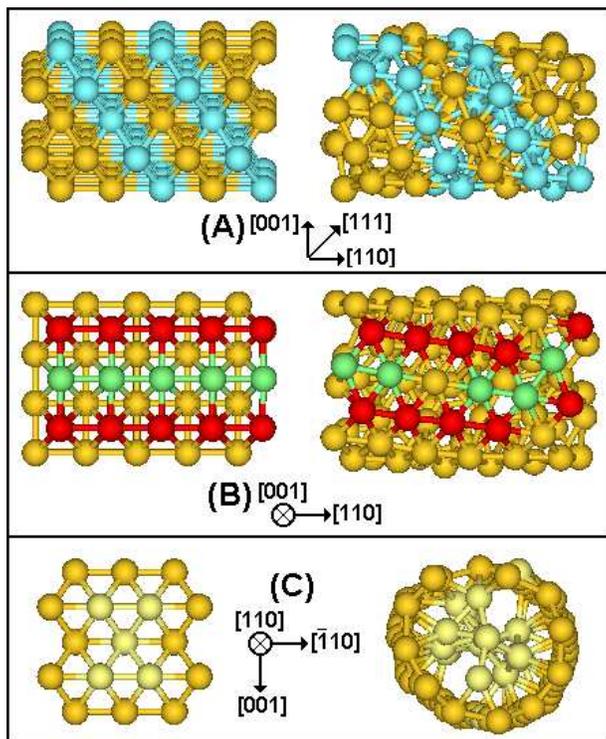


Figura 7.1: Evolução do nanofio de ouro [110]: A esquerda temos a estrutura inicial que evolui após relaxação usando dinâmica molecular para a estrutura a direita. Três perspectivas da evolução são mostradas. (A) mostra os planos (111) em azul, (B) a esquerda temos a face {001} da superfície do nanofio e (C) a visão frontal da formação do anel [109].

Os nanofios helicoidais analisados nos experimentos são estruturas sob tensão e, esta condição é o fator chave para sua formação. Nanofios crescidos na direção [111] formam nanofios retos que são compostos por pilhas de planos (111) perpendiculares a direção de crescimento. Os átomos desses planos reconstróem formando anéis que compõe a superfície arredondada desses nanofios cilíndricos que é uma superfície $\{111\}$ ¹ mostrando hexágonos sem quiralidade, como mostrado nos nanofios de cobre e ouro [111] no capítulo 6. Por outro lado, nanofios crescidos ao longo da direção [110] tem planos (111) que estão em um ângulo com a direção do nanofio. Estes planos são muito compactos com ligações menores comparadas as ligações dos planos (110) ao longo da direção de crescimento ou perpendicular a ela. Quando o nanofio está sob tensão ao longo da direção [110], os planos (111) compactos relaxam formando anéis, mantendo o registro de seu arranjo angular inicial que dá início a estrutura helicoidal. Além disso, a superfície do nanofio reconstrói como uma superfície $\{111\}$, que é a superfície de mais baixa energia

¹Quando estivermos nos referindo a planos na superfície do nanofio ou a sua própria superfície usaremos chaves, enquanto que para planos ou camadas do nanofio, usaremos parêntesis.

livre para ouro conforme será discutido a seguir.

A primeira relaxação é detalhada na Fig. 7.1 que mostra o nanofio de ouro alongado na direção [110] em três perspectivas, antes da relaxação inicial (esquerda) e após a relaxação (direita) para elucidar o mecanismo de formação da estrutura helicoidal. A estrutura fcc é tensionada ao longo da direção [110] por 2,6% do seu valor de bulk. Em 1-a, destacamos dois planos (111) em azul antes e após o início da relaxação. Podemos observar que as ligações dos planos (111) são muito menores do que nos planos (110). Portanto é de se esperar que este nanofio ao ser relaxado sob tensão na direção [110] favoreça uma reconstrução na qual os planos atômicos estejam inclinados em relação à direção [110]. Neste caso, temos um ângulo de 54° com respeito a direção de alongação [110]. Ao mesmo tempo, a superfície do nanofio tende a superfície de mínimo se reconstruindo como uma superfície {111}. Podemos entender isso de outra forma, como se estivéssemos enrolando uma camada (111) ao longo do eixo do nanofio. A partir da combinação de planos inclinados em relação ao eixo de alongação e a formação da superfície {111} observamos a estrutura helicoidal já a partir da primeira relaxação. Em 1-b vemos outro aspecto da reestruturação do nanofio. Em vermelho e verde temos três fileiras de átomos pertencentes ao plano {001} da estrutura na superfície do nanofio. Após a primeira relaxação (direita), vemos que este plano se reestrutura para uma superfície {111}, portanto estas linhas verdes e vermelhas se rearranjam deslizando para acomodar a formação hexagonal a fim de torná-la uma superfície arredondada {111} que encontram os anéis (111) inclinados completando a formação helicoidal. Em termos geométricos vemos que as duas fileiras atômicas originadas com uma geometria retangular tipicamente (001) evoluem para uma geometria hexagonal (111). Este processo faz com que os planos (111) mostrados em 1-a tenham suas ligações levemente torcidas na direção [110] de alongação, principalmente nos átomos da intersecção entre os planos (111) e {001} da superfície, fazendo com que os planos (111) se conectem produzindo a linha helicoidal em torno do nanofio. Já em 1-c podemos ver destacados os átomos que são provenientes do interior do nanofio. À medida que o nanofio está sendo tensionado, criam-se pequenos defeitos na sua superfície que são preenchidos por átomos vindos do interior do nanofio, como podemos observar nos átomos em amarelo que migraram para a superfície do nanofio. Outro fator responsável por defeitos na superfície (111) é a enorme diferença entre as áreas superficiais antes e após a relaxação. A superfície do nanofio expande para formar uma superfície tubular após a relaxação, que é muito maior do que sua superfície inicial. Esta diferença nas áreas superficiais introduz alguns defeitos que são preenchidos com átomos vindos do interior já a partir da primeira relaxação e na medida em que está sendo tensionado, o que faz com que este nanofio evolua para uma estrutura totalmente oca como pode ser visto na Fig. 7.2 abaixo, onde observamos o nanofio sob uma perspectiva na qual se evidencia o espiralamento mostrando de (1) a (18) a migração de átomos provenientes do interior do nanofio para sua superfície. Em (19) e (20), o último átomo do interior do nanofio (em vermelho) se dirige a superfície, tornando o nanofio totalmente oco [3].

Uma questão interessante adicional é a evolução deste nanofio helicoidal sob tensão. A mecanoquímica,

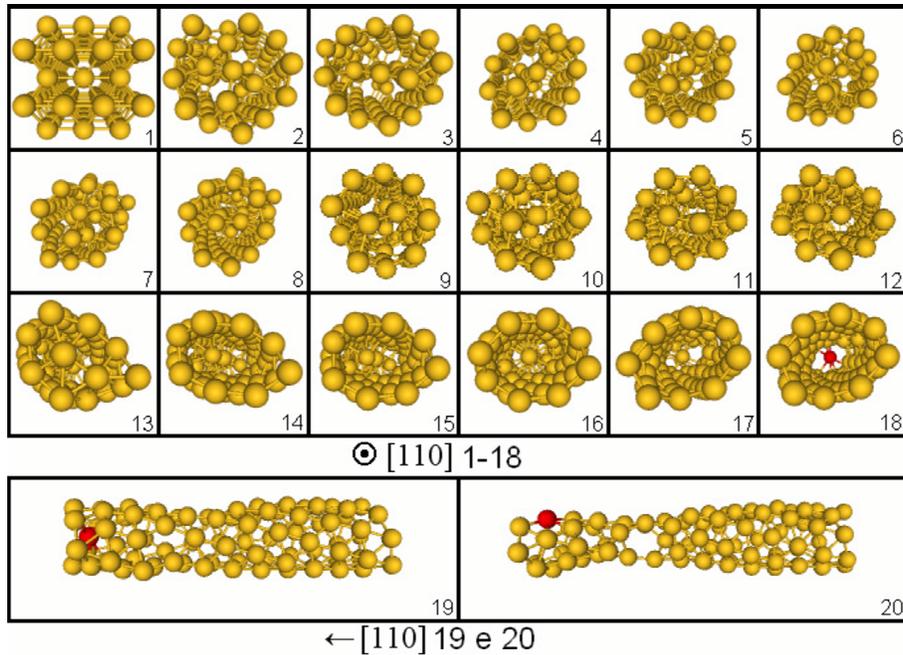


Figura 7.2: Evolução do espiralamento do nanofio de ouro alongado na direção [110] sob duas diferentes perspectivas de (1) a (18) e em (19) e (20) [3].

a capacidade de mudar números de coordenação dos átomos e, portanto, as propriedades da ligação, é um conceito muito interessante que se torna importante em nanosistemas e ouro é de particular interesse, uma vez que nanofios desse metal evoluem sob tensão formando cadeias atômicas lineares. Similarmente aos experimentos onde o nanofio está sob tensão, estudamos esta evolução observando as estruturas e as forças suportadas pelo nanofio na medida em que é esticado. A Fig. 7.3 mostra o perfil de evolução das forças do nanofio. Observamos que a força tem um comportamento dente-de-serra típico. Este comportamento é devido ao fato que o nanofio suporta períodos de tensão sem distorção estrutural que são as partes lineares do perfil de forças, porém em alguns estágios reconstruções ocorrem de maneira a diminuir a tensão. Na Fig. 7.3 foram selecionados estágios representativos desta evolução e apresentados com a estrutura em duas perspectivas. Em uma perspectiva mostra o nanofio ao longo do seu eixo mostrando a formação da constrição de um átomo e da cadeia atômica linear e uma perspectiva frontal onde a helicidade é evidenciada. A formação helicoidal continua durante todo o processo de evolução, mesmo depois da constrição de um átomo que evolui para uma cadeia atômica linear que se rompe. Simulações similares foram feitas para nanofios de cobre na direção [110] que não evoluiu para estruturas helicoidais [105] como pode ser visto no capítulo 4, assim como documentado também por Iguchi *et al.* [37].

Outro resultado importante consiste que nanofios [110] helicoidais de ouro formam cadeias atômicas lineares maiores do que nanofios crescidos em outras direções que não são helicoidais. A razão para isso é que estruturas helicoidais favorecem a formação de pontas cujas estruturas de baixa coordenação e simetria, favoreceriam a quebra de ligações, incluindo átomos a cadeia atômica linear, tornando-as

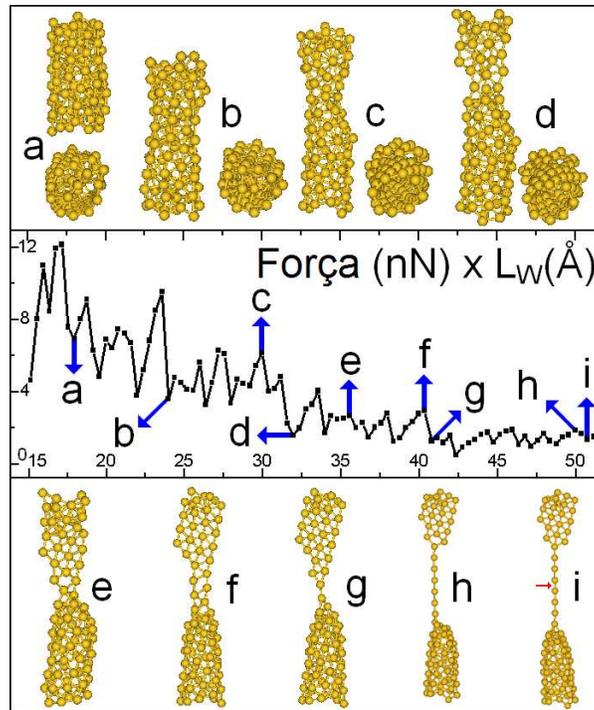


Figura 7.3: Forças calculadas com TBMD sustentadas pelo nanofio [110] helicoidal, como função da elongação L_W , durante sua evolução até a ruptura, com etapas seleccionadas da estrutura do nanofio, representativas dessa evolução. A seta vermelha indica onde a ruptura ocorre [109].

maiores do que usualmente é observado em outras direções. Resultados similares foram obtidos ao se puxar a estrutura 7-1 proposta por Tosatti *et al.* [36], uma estrutura intrinsecamente helicoidal por construção.

A evolução do nanofio sob tensão é detalhada na Fig. 7.3. A estrutura em (a) é uma estrutura helicoidal em forma de bastão e sua superfície mais externa é uma superfície {111} helicoidal enrolada. Como o nanofio é puxado, átomos do interior se movem para a superfície de maneira a preencher defeitos que começam a se formar de tal forma que o nanofio tende a tornar-se um tubo oco conforme evidenciado na Fig. 7.2. Em (b) praticamente oco, a tensão começa a afinar o nanofio como mostrado em (c) onde um pescoço começa a desenvolver e evolui para (d). O nanofio oco reestrutura-se sob tensão diferentemente dos nanofios que tem planos de átomos perpendiculares ao seu eixo. Uma das pontas (de cima) começa a abrir sua superfície (e) para formar uma nanofita enquanto, como se desenrolasse da superfície do nanofio, enquanto a outra ponta mantém uma estrutura helicoidal. De (e) a (f) vemos a nanofita se transformar em uma estrutura tipo degrau ou escada que evolui para a constrição de um átomo em (g) marcando o início do surgimento da cadeia atômica linear. Nesta estrutura helicoidal em ambas as pontas faltam simetria e, portanto, ambas cedem átomos para formar a cadeia atômica linear com 8 átomos de ponta a ponta. A ponta superior em (g) é presa a dois átomos enquanto a ponta inferior é helicoidal e como

não há planos de átomos perpendiculares, a tensão não é uniformemente distribuída entre as ligações da ponta favorecendo a quebra das ligações o que acrescenta átomos à cadeia atômica linear. Em outras palavras, pode-se dizer que a coordenação de ambas as pontas são muito próximas, de tal forma que nenhuma delas atingiu uma configuração estável que favorecesse o rompimento do fio. Portanto, ambas as pontas devido a falta de simetria, contribuem para a formação da cadeia atômica linear que se torna mais longa. Em torno de $L_W = 50.8 \text{ \AA}$ a ponta inferior helicoidal torna-se simétrica com o átomo do cume da ponta ligado a três outros átomos na ponta (i) favorecendo a ruptura. A força de ruptura é 1,7 nN em boa concordância com outros resultados, tanto experimentais quanto teóricos [49, 117].

7.2 Cálculo *ab-initio* x TBMD

Objetivando estudar as propriedades estruturais e eletrônicas da formação desta longa cadeia atômica linear, estudamos também os estágios finais do nanofio antes da ruptura com cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica usando a teoria do funcional da densidade [81, 82]. Os cálculos usaram o código SIESTA [111]. Detalhes adicionais dos cálculos são dados na Ref. [50] e ao longo desse trabalho nos capítulos 4 e 5. Neste cálculo, utilizou-se a aproximação de gradiente generalizado (GGA) [99] somente, foram usados energia de confinamento de 0,07 eV e a grade de integração para representar a densidade de carga foi definida com uma energia de corte de 250 Ry. Este valor da energia de corte foi usado durante o procedimento do gradiente conjugado e para o cálculo da densidade de estados. Na tabela 7.1, abaixo mostramos cálculos preliminares feitos para o sólido macroscópico e o dímero para testar os parâmetros e o pseudopotencial utilizado, onde podemos observar uma excelente concordância com o experimento em todas as grandezas calculadas e também fizemos o cálculo da cadeia atômica em zigzag de menor energia:

	GGA	Exp. ^a
a (Å)	4,24	4,06-4,08
B (GPa)	176	172-173
E_C	3,66	3,81
l (Å)	2,55	2,47
E_B (eV)	2,49	2,29
l_0 (Å)	2,58 ^b	-
α	134 ^{o b}	-

Tabela 7.1: Parâmetro de rede (a), módulo de bulk (B) e energia de coesão (E_C) calculados para o bulk de ouro. Comprimento de ligação (l) e energia de ligação (E_B) para o dímero de ouro. ^aValores experimentais no bulk [115] e para o dímero de ouro [114]. Comprimento de ligação (l_0) e ângulo entre 3 átomos vizinhos (α) para a cadeia atômica em zig-zag na configuração de menor energia. ^bValores encontrados em excelente concordância com as Refs. [119, 120].

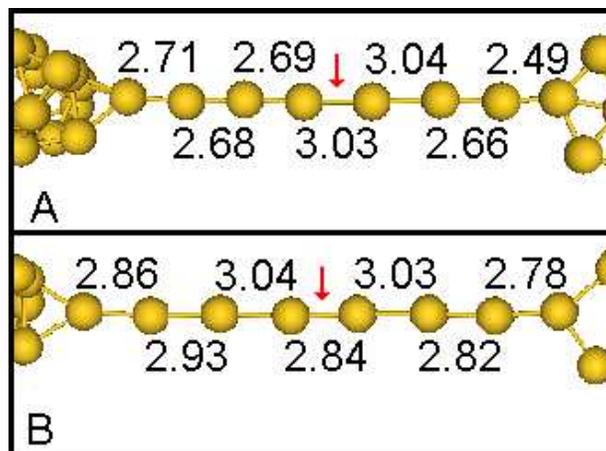


Figura 7.4: Estruturas obtidas com TBMD e cálculo *ab initio* com distâncias anteriores a ruptura do nanofio. As distâncias interatômicas são mostradas em (a) para o TBMD e (b) para o cálculo *ab initio*. A seta vermelha mostra a ligação onde ocorre a ruptura [109].

O procedimento de alongamento do nanofio é semelhante ao que foi discutido anteriormente: usando o gradiente conjugado, o nanofio obtido do cálculo TBMD teve as posições atômicas relaxadas até todas as forças serem menores que $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$, aumentando em seguida as distâncias entre átomos da cadeia atômica linear em $0,1 \text{ \AA}$ fazendo sucessivas relaxações até a observação da ruptura. A Fig. 7.4 compara (a) a estrutura final obtida na simulação TBMD com o (b) cálculo *ab initio* indicando as distâncias interatômicas. De uma forma geral, as distâncias obtidas no cálculo TBMD costumam subestimar as distâncias obtidas pelo cálculo de primeiros-princípios conforme mostrado no capítulo 4 para os nanofios de cobre, no entanto não observamos nenhuma diferença estrutural significativa entre os dois cálculos. Após a primeira relaxação *ab-initio*, temos que as distâncias interatômicas aumentaram em todo nanofio, portanto a cadeia atômica linear foi comprimida pelas pontas adotando uma geometria em zigzag de tal forma que foi preciso seis puxadas até observar a ruptura. A cadeia atômica linear *ab initio* é 5% maior que a calculada com o TBMD. A força *ab initio* calculada é de $2,2 \text{ nN}$ que está em boa concordância com a força calculada com o TBMD apresentada na seção anterior e com outros cálculos *ab initio* [50, 117, 119, 121] e ambas as estruturas quebram na mesma ligação.

7.3 Estrutura eletrônica

O estudo da densidade de estados nos ajuda a entender como a ligação metálica do ouro pode mudar para diferentes situações de coordenação e ângulos de ligação. Através do cálculo da estrutura eletrônica da estrutura anterior a ruptura, temos na Fig. 7.5 a densidade de estados projetada por orbital (s e d) para átomos selecionados em diferentes situações de coordenação (em vermelho e numerados) na parte superior da figura. Primeiramente, é interessante observar que a coordenação típica do ouro no bulk

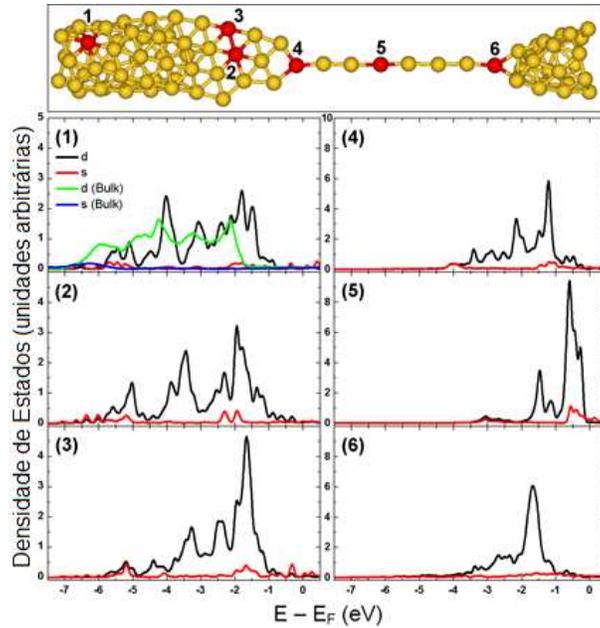


Figura 7.5: Densidade de estados projetada por orbital de átomos selecionados a partir da estrutura final *ab initio*. Átomos selecionados estão numerados de 1 a 6 e são mostrados na estrutura acima [109].

(fcc) é de 12 átomos e para este nanofio, vemos que as coordenações variam de 2 a 6 ligações por átomo. Na esquerda, temos a densidade de estados projetada por orbital dos átomos 1, 2 e 3. A densidade de estados do átomo 1 foi superposta a densidade do bulk para compará-las. O átomo (1), é um átomo da superfície {111} do nanofio de coordenação 6 e suas ligações acompanham a forma cilíndrica da superfície do nanofio. Este átomo pode ser chamado de tipo bulk, está longe das pontas do nanofio e sua densidade de estados é muito próxima a densidade de estados do bulk. Embora o átomo 1 possa ser considerado com comportamento bulk sua densidade de estados é deslocada na direção do nível de Fermi (E_F) já que ele tem somente 6 vizinhos próximos. O átomo (2) está na estrutura da nanofita e faz seis ligações assim como o átomo (1), entretanto as ligações deste átomo com seus vizinhos acontecem no mesmo plano, portanto temos uma diferença significativa com relação aos ângulos de ligação entre estes dois átomos. Os estados localizados em (2) tem picos centrados aproximadamente em -2, -3,5 e -5 eV, já para o átomo (3) de coordenação 4 com ângulos de ligação próximos ao (2), observamos que o pico de -2 eV se desloca para -1,6 eV e aumenta de intensidade e o pico de -3,5 eV se desloca para -3,3 eV diminuindo de intensidade, consequência da mudança na coordenação que torna também os estados mais localizados. Na direita da Fig. 7.4 temos a densidade de estados projetada por orbital para os átomos 4, 5 e 6 (cume) provenientes da cadeia atômica linear, respectivamente com coordenações 3, 2 e 3. Ao compararmos (4) e (6), vemos que embora a coordenação de ambos seja a mesma, os ângulos das ligações são bem diferentes. Enquanto o átomo (4) em relação aos dois átomos da ponta forma um ângulo superior a 90° , em (6) este ângulo é de aproximadamente 60° . Esta diferença na configuração espacial das ligações faz com que (4)

tenha dois picos em torno de -1,2 e -2,2 eV enquanto em (6) temos um pico centrado em -1,7 eV com uma larga distribuição de energia. A medida que a coordenação diminui, os picos da densidade de estados se aproximam de E_F . Isto é claramente visto no caso do átomo (5) que tem apenas duas ligações com ângulos de 180° , com picos bem localizados próximo ao nível de Fermi. Portanto, temos que o nanofio helicoidal forma uma cadeia atômica linear longa cujos estados eletrônicos de seus átomos são fortemente influenciados pela coordenação e ângulos de ligação, sendo que na medida em que a coordenação diminui, a densidade de estados fica mais distante do que se observa no bulk.

7.4 Considerações adicionais

A fim de testar diferentes condições para formação da estrutura helicoidal, fizemos outros cálculos usando TBMD nos quais testamos novas configurações com diferentes diâmetros e comprimentos assim como variando a temperatura inicial entre 200K a 600K (resultados em preparação para publicação como mostrado no apêndice K) e em todos os casos estudados observamos características estruturais que nos permitem dizer que todos os nanofios evoluem para uma estrutura helicoidal, mostrando que esse comportamento é intrínseco da estrutura puxada nesta direção específica. Na Fig. 7.6 abaixo, temos três configurações de nanofios [110] estudadas usando o mesmo procedimento discutido anteriormente: o nanofio em (a) é composto por 170 átomos empilhados em 20 planos e (b) tem 340 átomos em 40 planos ambos alternando entre 8 e 9 átomos por planos, enquanto em (c) temos 300 átomos empilhados em 20 planos com 15 átomos cada um. Em todas as estruturas podemos ver claramente características da formação helicoidal discutidas neste capítulo. Portanto, podemos concluir que o nanofio crescido nesta direção sob condições de tensão evolui intrinsecamente para uma estrutura helicoidal que favorece a produção de longos condutores unidimensionais devido à baixa simetria de suas pontas.

Outra questão que poderia ser levantada é por que nanofios de ouro evoluem para uma estrutura helicoidal, enquanto no cobre não vemos o mesmo efeito? Cobre e ouro são isoeletrônicos e quando o nanofios são alongados na direção [111] como mostrado no capítulo 6, ambos evoluem para estruturas parecidas, entretanto o mesmo não ocorre quando o nanofio é puxado na direção [110]. Se compararmos as estruturas dos nanofios de cobre e ouro puxados na direção [110] obtida no capítulo 4 para o cobre com a do ouro neste capítulo, podemos observar algumas diferenças significativas. No final do capítulo 6, discutimos a questão da maleabilidade entre cobre e ouro, já que nanofios de cobre mostraram uma resistência a tensão maior do que os nanofios de ouro. Além disso, quando os nanofios de cobre suportam forças abaixo de 2,0 nN suas pontas não se reconstróem como no caso do ouro e se rompem tornando também suas cadeias atômicas lineares menores, indicando uma maior maleabilidade do nanocondutor de ouro em relação ao cobre, assim como no sólido macroscópico. Observando o nanofio de cobre e ouro puxados na direção [110], vemos que no caso do cobre vários átomos ficam armadilhados dentro da estrutura, indicando que neste metal ao contrário do que ocorre no ouro, é menos favorável energeticamente os

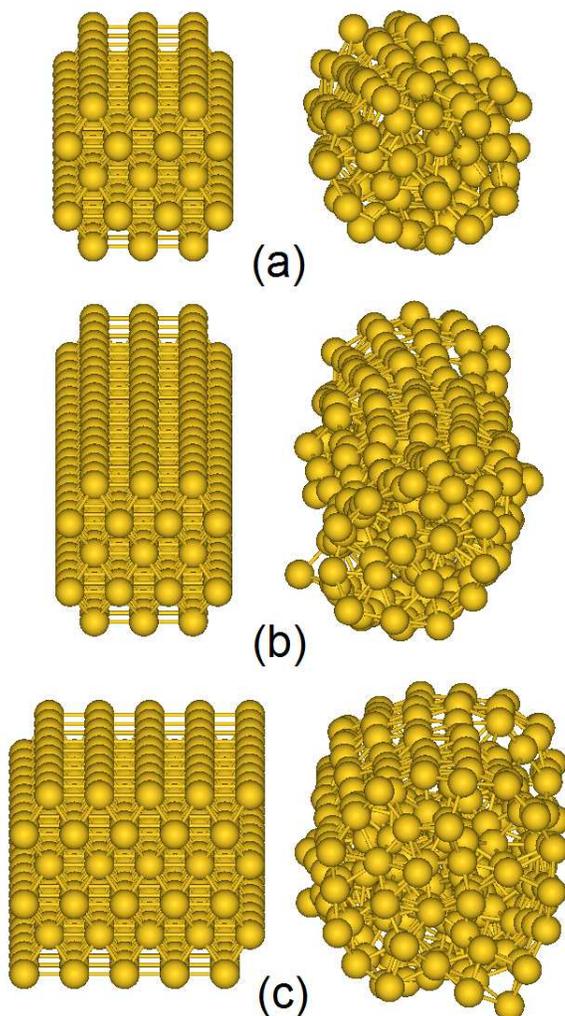


Figura 7.6: Evolução de três configurações distintas de nanofios [110]: A esquerda temos as estruturas iniciais que evoluem após relaxá-las usando dinâmica molecular para as estruturas a direita.

átomos migrarem para a superfície do que no ouro, que é uma condição indispensável para termos uma reconstrução em uma estrutura oca totalmente helicoidal.

Concluindo, neste capítulo discutimos duas importantes questões a respeito de nanofios de ouro alongados na direção [110]. Primeiramente, estes nanofios intrinsecamente tendem a tornar-se helicoidais e este comportamento é causado pelos planos (111) compactos que formam um ângulo com a direção do nanofio, além da tendência dos átomos migrarem do interior para a superfície do nanofio reconstruindo-a. Em segundo lugar, vimos que na medida em que o nanofio é esticado, evolui para uma forma de pescoço e esta formação sob tensão evolui para uma cadeia atômica linear mais longa do que nanofios crescidos em outras direções. A cadeia mais longa deve-se novamente a estrutura helicoidal que forma pontas que na ausência de simetria, quebram mais facilmente e se rearranjam colocando mais átomos na cadeia atômica linear do que aconteceria num nanofio cujas pontas fossem simétricas. Além disso, usamos cálculos *ab*

initio para comparar com nosso cálculo TBMD no que tange as distâncias e as forças calculadas e fizemos uma discussão dos estados eletrônicos nos estágios finais da evolução do nanofio estudado. Finalmente, fizemos uma breve discussão estendendo o resultado obtido para a estrutura com 85 átomos para estruturas mais largas e longas e discutimos diferenças no que tange ao aparecimento da helicidade entre nanofios de cobre e ouro alongados na direção [110].

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, estudamos diferentes problemas no que tange as propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de cobre e ouro. Iniciamos a nossa investigação estudando nanofios de cobre puros, observando seu comportamento sob tensão utilizando dinâmica molecular *tight binding* e cálculos de primeiros-princípios. Analisamos a estrutura eletrônica de átomos de coordenações distintas, a partir das configurações de nanofios anteriores a ruptura. No estudo seguinte, dopamos um dos nanofios com diferentes impurezas que são boas candidatas para explicar grandes distâncias entre átomos da cadeia atômica de ouro em experimentos de microscopia. Evoluímos este nanofio sob tensão até observar sua ruptura com diferentes impurezas e também estudamos a estrutura eletrônica das impurezas ligadas aos átomos de cobre na cadeia atômica linear. Em seguida, fizemos um estudo comparativo entre nanofios [111] de cobre e ouro onde determinamos algumas diferenças e similaridades estruturais interessantes com relação a ambos os metais. Por último, estudamos os nanofios helicoidais [110] de ouro explicando como a estrutura helicoidal surge, assim como estabelecendo uma relação entre a estrutura helicoidal e o aparecimento de cadeias atômicas lineares maiores do que usualmente é observado para outras direções.

No capítulo 4, estudamos as propriedades estruturais de nanofios de cobre puros alongados nas direções [100], [110] e [111] utilizando dinâmica molecular *tight-binding* mostrando que evoluem para cadeias atômicas lineares antes da ruptura e depois observamos a evolução quase-estática utilizando cálculos *ab-initio* até a ruptura, evidenciando uma boa concordância nas distâncias atômicas lineares e forças antes da ruptura entre os diferentes métodos. Estudamos as estruturas eletrônicas dos nanofios de cobre para átomos de coordenações distintas para todos os nanofios usando as aproximações LDA e GGA evidenciando algumas similaridades e diferenças com relação a estas aproximações. Observamos densidade de estados parecidas com o bulk para átomos com coordenação 6 ou maiores na superfície do nanofio ou dentro de suas pontas e em átomos de coordenação mais baixas, com coordenações variando de 2 a 4 átomos provenientes das pontas ou cadeias atômicas lineares, estados d são localizados e deslocados em direção ao nível de Fermi. Nestes casos, os cálculos GGA mostraram densidades de estados mais localizadas e estreitas do que o LDA além de mais deslocadas para o nível de Fermi, evidenciando ser

também sensível aos ângulos de ligação e diferentes distâncias. A ligação entre os átomos do centro da cadeia atômica linear, que são os de menor coordenação, revelou estados s localizados na mesma energia que estados d quase no nível de Fermi o que poderia abrir uma nova perspectiva para investigar o transporte eletrônico nestes nanofios. A análise da densidade de carga revelou uma ligação metálica delocalizada como no caso do ouro.

No capítulo 5, utilizando cálculos *ab initio* estudamos o efeito de impurezas leves de H, B, C, N, O, S e N_2 nas propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de cobre, a partir de sua inserção na cadeia atômica linear evoluindo até a ruptura do nanofio. Mostramos que a maioria das impurezas não modifica a estrutura dos nanofios e apresentamos suas distâncias na cadeia atômica linear e forças anteriores ao rompimento. O conhecimento destas distâncias pode ser útil para explicar as grandes distâncias entre átomos de cobre que podem ser obtidas por imagens de microscopia eletrônica. Entre as impurezas estudadas, N e N_2 apresentaram um novo efeito mecanoquímico: ao serem inseridas em nanofios de cobre, elas formam ligações não somente estáveis, mas também muito fortes com os átomos de cobre, de tal maneira que as pontas se rearranjam cedendo átomos para a cadeia atômica linear. Este resultado sugere a possibilidade de reforçar a formação da cadeia atômica aumentando seu comprimento, através da produção de nanofios de cobre em atmosferas nitrogenadas, o que abre uma perspectiva de investigação experimental para verificar esse fato. Em ambos os casos, as ligações fortes tem caráter pd_{z^2} e pd_{xz} , sendo respectivamente tipo σ e π e fazemos uma discussão detalhada sobre as densidades de estados e cargas dos nanofios com todas as impurezas. Através desse estudo, obtemos subsídios para aprofundar as seguintes discussões: (i) a validade da interpretação da força de uma ligação local, (ii) a estabilidade das pontas e dos nanofios em geral e (iii) o efeito dessas impurezas nas propriedades de transporte destes nanofios.

No capítulo 6, estabelecemos algumas diferenças e similaridades entre nanofios de cobre e ouro sob tensão ao longo da direção [111]. Primeiramente, ambos os metais tem uma forte tendência a expor planos (111) formando uma superfície de empacotamento fechado, depois temos o rearranjo estrutural que eventualmente forma a constrição de um átomo que é causado por alguns átomos que deixam o interior do nanofio e se dirigem a superfície e a formação da estrutura em escada que evolui para a constrição de um átomo. Foram estudados nanofios de parede única de cobre e ouro para compará-los com os nanofios. Estas configurações podem suportar tensões maiores, porém quando reconstroem devido à tensão, sofrem modificações estruturais muito mais significativas envolvendo o movimento conjugado de vários átomos. Estes nanofios de parede única produziram cadeias atômicas lineares menores do que nos nanofios, evidenciando como os átomos do interior afetam a construção da cadeia atômica linear e pontas. Investigamos também a dependência das forças máximas sustentadas até o primeiro rearranjo significativo com relação ao diâmetro dos nanofios de parede única e concluímos que as forças não variam significativamente com o diâmetro. Finalmente, vimos que nanofios de cobre e suas configurações ocas suportam mais tensão que em ambos os casos do ouro, além de produzir cadeias atômicas lineares suportando forças maiores

que no ouro, ambos indicativos de uma menor maleabilidade do cobre em relação ao ouro como no sólido macroscópico.

No capítulo 7, discutimos duas importantes questões sobre nanofios de ouro alongados na direção [110]: (i) estes nanofios intrinsecamente tendem a se tornar helicoidais devido aos planos (111) compactos que formam um ângulo com a direção do nanofio além da tendência dos átomos migrarem do interior para a superfície do nanofio reconstruindo-a e (ii) na medida em que o nanofio é esticado, ele evolui para uma cadeia atômica linear mais longa do que nanofios crescidos em outras direções devido a sua geometria helicoidal que forma pontas cuja ausência de simetria, se quebram mais facilmente e se rearranjam colocando mais átomos na cadeia atômica linear do que em nanofios com pontas simétricas. Além disso, usamos cálculos *ab initio* para verificar o cálculo TBMD, particularmente com relação às distâncias e as forças calculadas e fizemos uma discussão dos estados eletrônicos na situação próxima a ruptura. Por último, fizemos uma breve discussão estendendo o resultado obtido para a estrutura com 85 átomos para estruturas mais largas e longas e discutimos diferenças relativas ao aparecimento da helicidade entre cobre e ouro alongados na direção [110].

Este trabalho tratou de diversas propriedades mecânicas e eletrônicas de nanofios de cobre e ouro. Acreditamos que a partir do nosso estudo de nanofios de cobre com impurezas, este trabalho possa servir de inspiração para os experimentalistas sintetizarem nanofios de cobre em atmosferas nitrogenadas, assim como medir as distâncias entre átomos da cadeia atômica linear para verificarem alguns de nossos resultados. De uma forma geral, todos os nossos outros resultados foram observados em laboratório, no entanto, especialmente no que se refere às estruturas helicoidais de ouro, acrescentamos uma interpretação nova a respeito da formação da estrutura helicoidal, que é dada por um comportamento intrínseco de se puxar o nanofio nesta direção e, que além disso, explica a relação direta entre a estrutura helicoidal e a observação de cadeias mais longas do que usualmente é obtido para nanofios de ouro alongados em outras direções. Enfim, embora todos estes experimentos e cálculos sejam fundamentais no que se refere à ciência de base, de um ponto de vista de possível aplicação tecnológica, a deposição de nanofios metálicos em superfícies parece ser potencialmente promissora para termos, de fato, uma eletrônica em escala nanométrica. Portanto, uma nova direção interessante para continuarmos os estudos mostrados aqui, seria avaliando a possibilidade da aplicação tecnológica de nanofios depositados em diferentes superfícies, observando o efeito da temperatura e da contaminação por impurezas leves normalmente presentes em condições ambientais típicas as quais estes experimentos são realizados e principalmente, avaliar como e quanto essas condições afetam as propriedades de estrutura eletrônica e de transporte desses sistemas.

Apêndice A

Exemplo de Cálculo de Parâmetro Slater-Koster

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 (Fig. A.1).

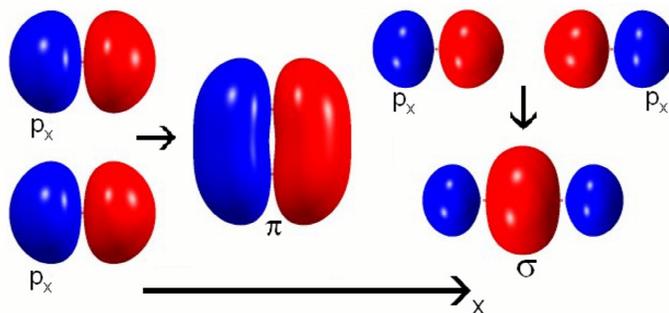
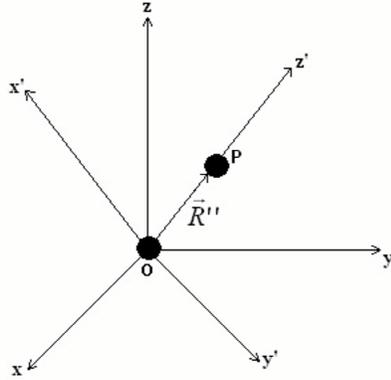


Figura A.1: Ligação π (aproximação lateral) e σ (interpenetração frontal) entre dois orbitais p_x .

Considere um átomo fixo na origem e outro em um ponto P qualquer. Usando coordenadas esféricas, considere 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 Fig. A.2 abaixo). Desta maneira, podemos expressar os harmônicos esféricos de um determinado conjunto de eixos em harmônicos esféricos correspondentes a outro conjunto. Logo, podemos escrever que:

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


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

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 Schrödinger para o átomo de hidrogênio:

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

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 reescrito 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:

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

Finalmente, podemos calcular a energia em 2.14 da seguinte forma:

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

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:

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

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

$$V_{pp\sigma} = \int p_0(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_0(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r. \tag{A.10}$$

$$V_{pp\pi} = \int p_-(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_-(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r = \int p_+(\vec{r})V(\vec{r} - \vec{R}'')p_+(\vec{r} - \vec{R}'')d^3r. \tag{A.11}$$

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 A.9 como,

$$E_{xx'}(\vec{R}') = \sum_{\vec{R}''}^N e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}''} [t^2 V_{pp\sigma} + (1 - t^2) V_{pp\pi}], \quad (\text{A.12})$$

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

Apêndice B

Condições Periódicas de Contorno e Critério da Imagem Mínima

Muitos problemas estudados do ponto de vista computacional envolvem o cálculo de propriedades físicas de algo macroscópico (bulk) tais como determinar a energia de formação de uma vacância ou de coesão de um sólido. Nestes casos, que correspondem a uma porção macroscópica de matéria, temos que o número de átomos envolvidos é na ordem do número de Avogadro ($\sim 10^{23}$). Simular este número de átomos é algo impraticável, portanto duas técnicas que viabilizam este tipo de estudo são as condições periódicas de contorno e o critério da imagem mínima.

Nas condições periódicas de contorno, consideram-se as partículas em uma supercélula primária que será copiada em todas as direções, enchendo completamente o espaço. De forma análoga às condições de Born-Von Karman para a função de onda em um cubo, podemos definir que $r_{x,y,z} = r_{x,y,z} + l_{x,y,z}$, onde $l_{x,y,z}$ são os lados da supercélula considerada nas direções x, y e z. Ou seja, quando alguma partícula sai por alguma face, outra partícula entra pela face oposta, mantendo a densidade de partículas na supercélula primária constante. Este mesmo raciocínio é válido para o cálculo das interações, ou seja, um átomo próximo da fronteira da supercélula primária interage com seus vizinhos, independente deles estarem na supercélula primária ou em alguma de suas imagens, respeitando o critério da imagem mínima, como será visto a seguir.

Através da utilização das condições periódicas de contorno, pode-se definir a geometria do que se queira simular a partir das dimensões da supercélula. Por exemplo, impondo condições de contorno nas três direções cartesianas, podemos simular um sólido através de um número pequeno de átomos na supercélula primária, evitando efeitos de superfície indesejáveis (quando a razão entre o número de átomos das superfícies e o número total de átomos poderá ser muito maior do que a realidade). Para estudar uma superfície, basta impor as condições periódicas de contorno em duas direções (definindo um plano), fazendo a supercélula suficientemente grande na direção perpendicular de tal forma que o plano

na supercélula primária não interaja com suas imagens perpendiculares. Em uma direção, no estudo de nanofios ou nanotubos, por exemplo, impomos condições de contorno em uma direção e as outras duas direções perpendiculares são deixadas grandes o suficiente a fim de que não haja interações com suas imagens perpendiculares. Finalmente, quando desejarmos simular um aglomerado de átomos ou uma molécula, basta apenas configurarmos a supercélula grande o suficiente, a fim de evitar a interação com suas imagens em todas as direções (Fig. B.1).

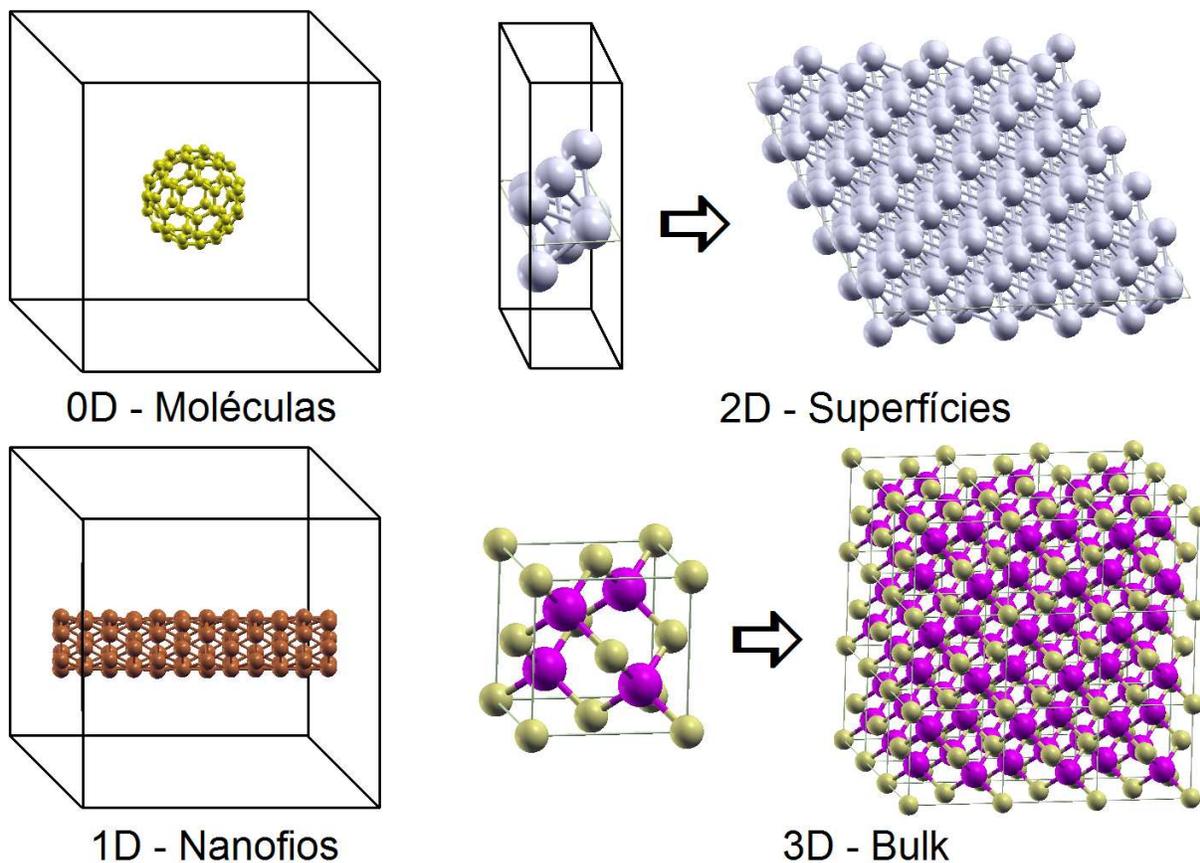


Figura B.1: Condições periódicas de contorno para diferentes problemas e suas respectivas supercélulas.

O critério da imagem mínima consiste em considerar as interações entre partículas desprezíveis a partir de uma dada distância, convencionando um raio de corte (R_C) de tal forma que quando a distância entre duas partículas for maior que R_C não se considere a interação como pode ser visto na Fig. B.2. Portanto, todas as grandezas estatísticas só serão calculadas dentro da célula primária com poucos átomos utilizando a condição periódica de contorno, diminuindo o cálculo de interações entre partículas. É evidente que ambos os métodos minimizam enormemente os recursos computacionais.

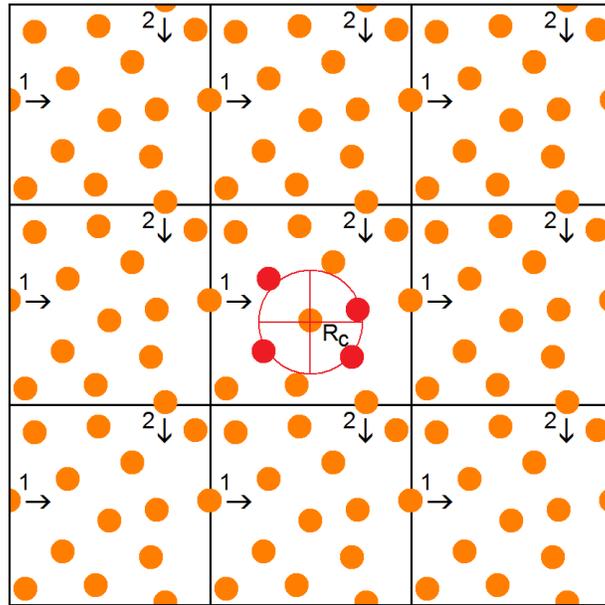


Figura B.2: Condições periódicas de contorno definindo uma superfície: a célula primária no centro é repetida em duas direções por todo o espaço. Para manter o número de átomos da célula constante, quando uma partícula sai da célula imediatamente outra partícula entra na célula no lado oposto. Critério da imagem mínima: Apenas as partículas que estão dentro do círculo (em vermelho) interagem com a partícula no centro do círculo (em laranja) e independe se as partículas interagentes estão na mesma célula ou em uma célula-imagem. O raio deste círculo é o raio de corte R_C .

Apêndice C

Teorema de Hellman-Feynman

Considerando um hamiltoniano dependente de uma variável λ real e $|\psi\rangle$ um autovetor normalizado de $H(\lambda)$, podemos escrever que:

$$H(\lambda)|\psi\rangle = E(\lambda)|\psi\rangle. \quad (\text{C.1})$$

$$\langle\psi|\psi\rangle = 1. \quad (\text{C.2})$$

A partir da equação C.1 acima temos que:

$$E(\lambda) = \langle\psi|H(\lambda)|\psi\rangle. \quad (\text{C.3})$$

Derivando a equação acima com respeito a λ , temos que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi|\frac{d}{d\lambda}H(\lambda)|\psi\rangle + \left(\frac{d}{d\lambda}\langle\psi(\lambda)|\right)H(\lambda)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|H(\lambda)\left(\frac{d}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle\right). \quad (\text{C.4})$$

Usando a equação C.1 e o seu adjunto, temos que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi|\frac{d}{d\lambda}H(\lambda)|\psi\rangle + E(\lambda)\left[\left(\frac{d}{d\lambda}\langle\psi(\lambda)|\right)|\psi(\lambda)\rangle + \langle\psi(\lambda)|\left(\frac{d}{d\lambda}|\psi(\lambda)\rangle\right)\right]. \quad (\text{C.5})$$

No lado direito da equação acima entre colchetes, temos $\frac{d}{d\lambda}\langle\psi|\psi\rangle = 0$, pela equação C.2. Podemos concluir finalmente que:

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \langle\psi|\frac{d}{d\lambda}H(\lambda)|\psi\rangle, \quad (\text{C.6})$$

que é o enunciado do teorema de Hellman-Feynman. Considerando a variável λ como a posição dos átomos dado por \vec{R} , podemos calcular diretamente as forças utilizando:

$$F(\vec{R}) = -\frac{d}{d\vec{R}}E(\vec{R}) = -\langle\psi|\frac{d}{d\vec{R}}H(\vec{R})|\psi\rangle. \quad (\text{C.7})$$

Como na formulação *Tight-Binding* detalhada no segundo capítulo, tanto o hamiltoniano quanto a energia total são descritas somente em função da distância entre dois átomos obtida através do vetor \vec{R} , podemos calcular as forças utilizando a equação C.7 acima.

Apêndice D

Parâmetros SK para Cobre e Ouro

A seguir, temos as tabelas com os valores dos parâmetros de Slater e Koster obtidos a partir de cálculos de primeiros-princípios para cobre e ouro respectivamente, utilizados neste trabalho [96]:

Parâmetros On-Site (eq. 2.20)				
$\lambda = 0.145617816949E+01 \text{ a.u.}^{-1/2}$				
Orbital	a(Ry)	b(Ry)	c(Ry)	d(Ry)
<i>s</i>	0,291179442078E-01	0,608612040825E+02	-0,580815805783E+04	0,225817615341E+06
<i>p</i>	0,344716987246E+00	0,888191059298E+02	-0,627796769797E+04	0,175924743450E+06
<i>t_{2g}</i>	-0,290980998425E-02	-0,280134504507E+01	0,439691173572E+03	-0,133435774471E+05
<i>e_g</i>	-0,290980998425E-02	-0,280134504507E+01	0,439691173572E+03	-0,133435774471E+05
Parâmetros de Hopping (eq. 2.21)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>H_{ssσ}</i>	-0,597191735504E+01	0,157276992857E+01	-0,447299469804E+00	0,968392496859E+00
<i>H_{spσ}</i>	0,142228825776E+01	0,111328503057E+00	0,209048736613E-01	0,816193556611E+00
<i>H_{ppσ}</i>	-0,699924962951E+00	0,685983943326E+00	-0,283976143863E-01	0,766161691504E+00
<i>H_{ppπ}</i>	-0,194951465694E-01	-0,157553504153E+01	0,301142535846E+00	0,943349455985E+00
<i>H_{sdσ}</i>	-0,487019125256E+00	-0,122729421901E+00	-0,282606250674E-01	0,925507793241E+00
<i>H_{pdσ}</i>	-0,290425374224E+00	-0,715797951782E-01	0,137648233927E-02	0,743208041114E+00
<i>H_{pdπ}</i>	-0,186619297102E+01	0,827909641955E+00	0,129381300114E+00	0,105155367074E+01
<i>H_{ddσ}</i>	-0,264216452809E+01	0,612527278745E+00	-0,411141233432E-01	0,811325004989E+00
<i>H_{ddπ}</i>	0,697425666621E+01	-0,173638099984E+01	0,168047875555E+00	0,101445807107E+01
<i>H_{ddδ}</i>	-0,122136143098E+00	-0,106786813791E+00	-0,573634877781E-01	0,114358651642E+01
Parâmetros de Overlap (eq. 2.21)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>S_{ssσ}</i>	-0,187763110058E+01	0,999745133711E+00	0,294871103015E+00	0,963163153997E+00
<i>S_{spσ}</i>	0,349830122695E+02	-0,130114254052E+02	0,607050297159E+00	0,986803443924E+00
<i>S_{ppσ}</i>	0,469831980051E+02	-0,150210237460E+02	0,423592218489E+00	0,103136127318E+01
<i>S_{ppπ}</i>	-0,452858187471E+02	0,212940485258E+02	-0,222119065584E+01	0,973686678526E+00
<i>S_{sdσ}</i>	0,185975554048E+01	-0,101721693929E+01	0,361939123784E-01	0,113738864025E+01
<i>S_{pdσ}</i>	0,151404237752E+01	-0,648815291269E+00	-0,301781892056E+00	0,107714476838E+01
<i>S_{pdπ}</i>	-0,824947586413E+01	0,737040055222E+00	0,202806401480E-01	0,102268934886E+01
<i>S_{ddσ}</i>	0,552906497058E+01	0,859731091202E-01	-0,303881382425E+00	0,101972266315E+01
<i>S_{ddπ}</i>	-0,856025085531E+01	0,413682082679E+00	0,561269698491E+00	0,119817640580E+01
<i>S_{ddδ}</i>	0,836929253859E-01	-0,307737391082E+00	0,754080691966E-01	0,983776299155E+00

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

Parâmetros On-Site (eq. 2.20)				
$\lambda = 0.139071074005E+01 \text{ a.u.}^{-1/2}$				
Orbital	a(Ry)	b(Ry)	c(Ry)	d(Ry)
<i>s</i>	0,750259752108E-01	0,161544203740E+02	-0,410802498542E+03	0,467656015461E+05
<i>p</i>	0,456519480362E+00	0,744512222641E+02	-0,139283437461E+04	0,263127778076E+05
<i>t_{2g}</i>	-0,749899755791E-02	-0,236860963346E+00	0,119904204839E+03	-0,307676399059E+04
<i>e_g</i>	-0,749899755791E-02	-0,236860963346E+00	0,119904204839E+03	-0,307676399059E+04
Parâmetros de Hopping (eq. 2.21)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>H_{ssσ}</i>	-0,110415043076E+01	-0,493413555652E+00	-0,125315249214E+00	0,905670828826E+00
<i>H_{spσ}</i>	0,197454833543E+01	-0,147603151311E+00	-0,525570599541E-02	0,698509546821E+00
<i>H_{ppσ}</i>	-0,304121531066E+01	0,156410387515E+01	0,147621212803E+00	0,896806248838E+00
<i>H_{ppπ}</i>	0,168934579745E+01	-0,189485064733E+01	0,306031427750E+00	0,846379520188E+00
<i>H_{sdσ}</i>	-0,117323760373E+01	0,114414428747E+00	-0,597403601101E-03	0,679411809120E+00
<i>H_{pdσ}</i>	0,178060671275E+01	-0,139491322869E+01	-0,183835855075E-01	0,924752681542E+00
<i>H_{pdπ}</i>	0,399782189522E+01	-0,836055753601E+00	0,132362544064E+00	0,996854873190E+00
<i>H_{ddσ}</i>	-0,449273255072E+01	0,405525357593E-02	0,116715221275E-01	0,898924391406E+00
<i>H_{ddπ}</i>	0,784541172727E+01	-0,514122793052E+00	-0,279710113971E-01	0,958040782557E+00
<i>H_{ddδ}</i>	-0,138419932530E+02	0,408568518243E+01	-0,375222571787E+00	0,109793292551E+01
Parâmetros de Overlap (eq. 2.21)				
Orbital	e(Ry)	f(Ry/u.a.)	g(Ry/u.a ²)	h(u.a. ^{-1/2})
<i>S_{ssσ}</i>	-0,520988362182E+01	0,695262219045E+00	0,517288420299E+00	0,945611704262E+00
<i>S_{spσ}</i>	0,112196508170E+02	-0,188552115061E+01	-0,489540981666E+00	0,107340294050E+01
<i>S_{ppσ}</i>	0,361234241509E+03	0,337626588543E+01	-0,294513844748E+02	0,131942827991E+01
<i>S_{ppπ}</i>	-0,788265208484E+01	0,189864070061E+01	0,299421587282E+00	0,108514126558E+01
<i>S_{sdσ}</i>	0,922351673594E+01	-0,333045459789E+01	0,314902143263E+00	0,815909434791E+00
<i>S_{pdσ}</i>	-0,196276672740E+02	0,959216423678E+00	0,926775836187E+00	0,990874410500E+00
<i>S_{pdπ}</i>	-0,380809700876E+01	-0,244197932386E+00	0,806562607502E-01	0,105561803778E+01
<i>S_{ddσ}</i>	0,735710562028E+00	0,371125921352E+00	0,692468590115E-01	0,990163598662E+00
<i>S_{ddπ}</i>	-0,407574087709E+01	-0,611285022008E+00	0,154550734934E-01	0,100572947243E+01
<i>S_{ddδ}</i>	0,369266584584E+02	0,119103746120E+00	-0,118019607002E+01	0,121185635747E+01

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

Apêndice E

Aspectos Técnicos do TBMD

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-las 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 [96] com detalhes técnicos de computação, vários exemplos de simulação e alguns outros recursos não citados aqui.

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

Em nosso trabalho, em particular, estamos interessados na evolução dinâmica do sistema através das posições de cada átomo em cada passo de simulação, e ainda, no cálculo das forças sustentadas pelos nanofios que são obtidas a partir da diferença entre a energia potencial final e inicial (após alongar o nanofio) no *annealing* dividido pela variação do comprimento. No entanto, a fim de exemplificar como são realizadas as simulações e como alguns parâmetros são determinados, estabelecemos uma estrutura cúbica de face centrada (fcc) com 63 átomos em cinco planos distintos (parâmetro de rede $a = 3,61$ Å) em uma supercélula de dimensões (50, 50, 50) Å, ou seja, muito maior do que as dimensões do aglomerado atômico (cluster) o que garante que não há interação entre ele com suas imagens (apêndice B). Estabelecemos como temperatura inicial $T=400K$ e 3000 passos de simulação com $\Delta t = 1$ fs em cada passo. Fizemos as simulações no microcanônico e com diferentes parâmetros de fricção iônica (*annealing*).

É interessante ressaltar que no *annealing* a medida que o sistema perde energia cinética e a temperatura

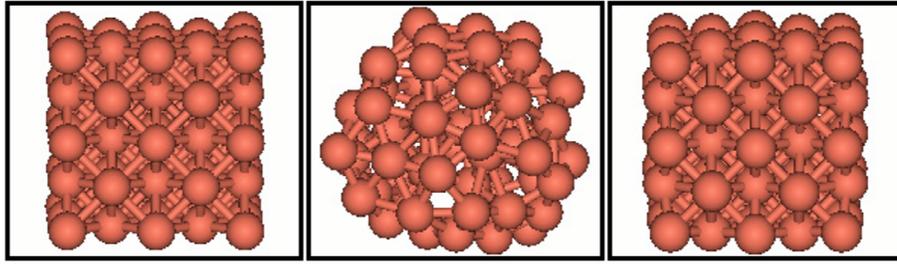


Figura E.1: Na esquerda: estrutura inicial do Cu_{63} , no centro: estrutura final após 3000 fs de simulação no *ensemble* microcanônico e na direita: fazendo *annealing* após 3000 fs, mas com o maior parâmetro de fricção iônica $\gamma = 0,1 \text{ fs}^{-1}$. Repare na diferença de relaxação estrutural no *ensemble* microcanônico em relação ao *annealing* com um alto valor de γ .

diminui, muitas vezes a estrutura fica confinada em um mínimo local e como ela está resfriando, pode ser que num instante seguinte ela não tenha energia suficiente para sair deste mínimo local. Portanto ao fazer este tipo de simulação não temos nenhuma garantia de que obteremos a estrutura de mais baixa energia e conseqüentemente a mais estável. No entanto, este procedimento facilita um melhor arranjo dos átomos formando estruturas mais estáveis e com menos defeitos [122]. Para obter a estrutura mais estável possível (ou as estruturas mais estáveis) para uma dada temperatura, é necessário realizar uma simulação no *ensemble* canônico utilizando por exemplo, cadeias de termostatos de Nosé-Hoover [123, 124]. Embora este estudo também seja muito interessante, não será tratado aqui, pois está fora do objetivo do nosso trabalho.

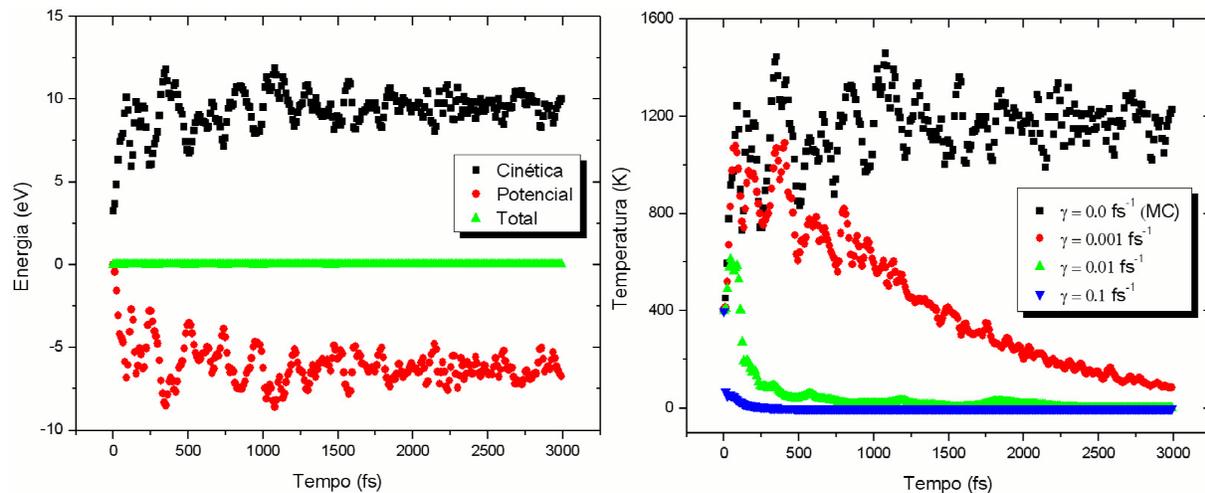


Figura E.2: Na esquerda: energia pelo tempo da simulação no *ensemble* microcanônico onde podemos perceber que desprezando flutuações de erro numérico, a energia total do sistema é totalmente conservada. Na direita: variação da temperatura no *ensemble* microcanônico e para diferentes valores de fricção iônica no *annealing*.

Para executar um *annealing* deverão ser considerados o tempo de simulação, a relaxação obtida e o parâmetro de fricção iônica. Se o parâmetro de fricção iônica estiver muito alto, pode ser que o sistema não relaxe totalmente tal como mostrado na Fig. E.1 na direita, por outro lado, um parâmetro de fricção

iônica muito baixo pode fazer com que o tempo de simulação seja muito alto. Outro fator que deve ser levado em conta é a mobilidade do material que se está estudando, ou seja, materiais de baixa mobilidade exigem um parâmetro de fricção iônica pequeno para relaxar totalmente. Outros exemplos de simulações feitas utilizando este programa podem ser encontrados na Internet [96].

Apêndice F

Aproximação de Born-Oppenheimer

Na equação 3.2, temos o hamiltoniano total do sistema que descreve a energia total de um sistema de N elétrons e M núcleos que interagem entre eles. As posições dos elétrons são definidas pelo vetor $\vec{r} = (r_1, r_2, \dots, r_N)$ e as posições dos núcleos são dadas por $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$, ou seja:

$$(\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN})\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (\text{F.1})$$

sendo \hat{T}_N e \hat{T}_e os operadores de energia cinética dos núcleos e elétrons, \hat{V}_{Ne} o potencial atrativo dado pela interação elétron-núcleo e os potenciais repulsivos de interação elétron-elétron (\hat{V}_{ee}) e núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}) conforme mostrado no capítulo 3. Sabendo que a função de onda pode ser escrita como $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ e que cada operador do hamiltoniano pode ser reescrito (em coordenadas atômicas, ou seja, $e = \hbar = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) da seguinte maneira, temos que:

$$\left[-\sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \frac{\vec{\nabla}_i^2}{2} - \sum_{j=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_j - \vec{R}_A|} + \sum_{j \neq k}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_k|} + \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - E \right] \sum_m \chi_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = 0. \quad (\text{F.2})$$

Como mostrado podemos escrever o hamiltoniano eletrônico como $\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$ e como este hamiltoniano comuta com as posições nucleares $[\hat{H}_{ele}, \vec{R}]$, podemos diagonalizá-lo simultaneamente, ou seja, $\hat{H}_{ele}\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = \epsilon_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ onde $\psi_m(\vec{r}, \vec{R})$ é a função de estado eletrônica e $\epsilon_m(\vec{R})$ sua respectiva energia numa dada configuração de posições nucleares dada por \vec{R} . Podemos ainda escrever que $E_m(\vec{R}) = \epsilon_m + \sum_{A \neq B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}$ que é a energia total para os núcleos fixos. Substituindo este resultado na equação F.2 acima:

$$\sum_m \left[-\sum_{A=1}^M \frac{\vec{\nabla}_A^2}{2M_A} - (E_m(\vec{R}) - E) \right] \chi_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = 0. \quad (\text{F.3})$$

Sabendo que:

$$\vec{\nabla}_A^2 \chi_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = (\vec{\nabla}_A^2 \chi_m(\vec{R}))\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) + 2(\vec{\nabla}_A \chi_m(\vec{R}))(\vec{\nabla}_A \psi_m(\vec{r}, \vec{R})) + \chi_m(\vec{R})(\vec{\nabla}_A^2 \psi_m(\vec{r}, \vec{R})). \quad (\text{F.4})$$

Substituindo este resultado na equação F.3 acima, temos que:

$$\begin{aligned}
 - \sum_m \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} [(\vec{\nabla}_A^2 \chi_m(\vec{R}))\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) + 2(\vec{\nabla}_A \chi_m(\vec{R}))(\vec{\nabla}_A \psi_m(\vec{r}, \vec{R})) + \chi_m(\vec{R})(\vec{\nabla}_A^2 \psi_m(\vec{r}, \vec{R}))] \quad (F.5) \\
 - (E_m(\vec{R}) - E)\chi_m(\vec{R})\psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = 0.
 \end{aligned}$$

Multiplicando a equação acima por $\psi_n^*(\vec{r}, \vec{R})$ e integrando-a em todas as coordenadas eletrônicas, obtemos que:

$$\begin{aligned}
 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 \chi_m(\vec{R})\delta_{mn} - (E_m(\vec{R}) - E)\chi_m(\vec{R})\delta_{mn} = - \sum_m \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \quad (F.6) \\
 \left[2 \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_A \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \cdot \vec{\nabla}_A + \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_A^2 \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r \right] \chi_m(\vec{R}) = 0.
 \end{aligned}$$

Agora, podemos definir o seguinte termo: $C_{nm}(\vec{R}, \nabla) = \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} (X_{nm}^A \nabla_A + Y_{nm}^A)$, tal que $X_{nm}^A = \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_A \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r$ e $\frac{1}{2} Y_{nm}^A = \int \psi_n^*(\vec{r}, \vec{R}) \vec{\nabla}_A^2 \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) d^3r$, então temos que a equação F.6 torna-se:

$$- \left[\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2(\vec{R}) - (E_n(\vec{R}) - E) \right] \chi_n(\vec{R}) = \sum_m C_{nm}(\vec{R}, \nabla) \chi_m(\vec{R}). \quad (F.7)$$

A aproximação adiabática considera os termos não-adiabáticos X_{nm} e Y_{nm} para $m \neq n$ nulos, e finalmente na aproximação de Born-Oppenheimer admite-se que todos os elementos X_{nm} e Y_{nm} são nulos.

Temos, portanto a separação do hamiltoniano total em dois hamiltonianos, são eles:

$$\hat{H}_{ele} \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}) \psi_m(\vec{r}, \vec{R}) = E_m(\vec{R}) \psi_m(\vec{r}, \vec{R}), \quad (F.8)$$

$$\hat{H}_{nucl} \chi_n(\vec{R}) = (\hat{T}_N + E_m(\vec{R})) \chi_n(\vec{R}) = E_{mn}(\vec{R}) \chi_n(\vec{R}), \quad (F.9)$$

onde \hat{H}_{ele} é o hamiltoniano eletrônico do sistema calculado para um \vec{R} fixo e \hat{H}_{nucl} é o hamiltoniano nuclear. A energia total $E_{mn}(\vec{R})$ é calculada como a soma dos autovalores eletrônicos $\epsilon_m(\vec{R})$ somado a energia cinética dos núcleos e o potencial de interação núcleo-núcleo. Em outras palavras, pode-se dizer que o movimento nuclear ocorre em um potencial efetivo dado pela energia total para os núcleos fixos $E_m(\vec{R})$.

A existência da aproximação de Born-Oppenheimer depende da forma como se escreve a função de estado completa $\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \sum_m \chi_m(\vec{R}) \psi_m(\vec{r}, \vec{R})$, ou seja, ela é válida enquanto não houver um acoplamento significativo entre estados eletrônicos, tais como estado eletrônico degenerado ou ainda estado vibracional-eletrônico degenerado [73], como no caso do armadilhamento de íons, por exemplo [125].

Apêndice G

Teoria do Funcional da Densidade

Os dois teoremas que alicerçam a teoria do funcional da densidade podem ser demonstrados de maneiras relativamente simples:

(i) O potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica.

Demonstração: Considerando o hamiltoniano eletrônico dado por $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}$ que é a soma dos termos de energia cinética dos elétrons (\hat{T}_e), o potencial atrativo dado pela interação elétron-núcleo (\hat{V}_{Ne}) e os potenciais repulsivos elétron-elétron (\hat{V}_{ee}) e núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}). Considerando que o operador do potencial externo \hat{V} é dado pela soma das interações entre elétron-núcleo e núcleo-núcleo, podemos escrever que $\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}$. Seja ψ o estado fundamental do sistema descrito por \hat{H} , podemos supor que exista um potencial externo dado por \hat{V}' que nos leva a um hamiltoniano \hat{H}' e a um estado fundamental ψ' .

Partindo da hipótese que uma densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ pode ser obtida a partir dos potenciais \hat{V} e \hat{V}' e sabendo que pelo teorema variacional (usado no apêndice C para demonstrar o teorema de Hellmann-Feynman), podemos escrever para ambos os hamiltonianos:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle \Rightarrow \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi' \rangle. \quad (\text{G.1})$$

Sabendo também que:

$$\langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (\text{G.2})$$

Substituindo G.2 em G.1 temos que:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (\text{G.3})$$

Como \hat{V} é dado pela soma do potencial externo sentido por cada elétron, podemos escrever que $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$, de tal forma que:

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (\text{G.4})$$

Substituindo G.4 na equação G.3, temos que:

$$E < E' + \int (v(\vec{r}) - v'(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3 r. \quad (\text{G.5})$$

Fazendo agora o mesmo raciocínio acima para $\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle$, podemos de forma análoga escrever que:

$$E' < E + \int (v'(\vec{r}) - v(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3 r. \quad (\text{G.6})$$

Somando as duas desigualdades acima, temos que:

$$E + E' < E' + E. \quad (\text{G.7})$$

Portanto, temos uma contradição que só existe por supormos que para uma mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para dois potenciais externos diferentes $v \neq v'$, temos que $\psi \neq \psi'$. Portanto a unicidade de $\rho(\vec{r})$ nos obriga a considerar que $\psi = \psi'$. Então, temos que este primeiro teorema nos diz que a densidade $\rho(\vec{r})$ no estado fundamental deve conter as mesmas informações que função de onda do estado em questão. Logo, do ponto de vista prático podemos dizer que um operador \hat{O} que determina um observável físico é determinado por: $O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\vec{r})]$, ou seja como um funcional único da densidade [73].

(ii) A energia do estado fundamental é um mínimo para a densidade exata.

Demonstração: Seja $E_0[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V} | \psi_0 \rangle$ a energia do estado fundamental, assim como ρ_0 e ψ_0 são a densidade do estado fundamental e a função de onda que representa o estado fundamental. Supondo que $\rho(\vec{r})$ é a densidade de um determinado estado ψ , não necessariamente o estado fundamental temos que: $\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0$ pelo primeiro teorema, portanto $E[\rho] > E_0[\rho_0]$, enquanto que se $\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0$, temos que $E = E_0$. Em outras palavras, este segundo teorema nos mostra que $E[\rho]$ é um funcional de $\rho(\vec{r})$, tal que o valor mínimo é obtido se $\rho = \rho_0$, a densidade eletrônica do estado fundamental [73].

Apêndice H

Aspectos Técnicos do SIESTA

Neste apêndice discutiremos alguns aspectos da implementação do SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), com o objetivo de esclarecer alguns parâmetros que são usados e testados para fazer os cálculos, que serão mencionados ao longo do capítulo de resultados.

H.1 Bases localizadas

O principal diferencial da implementação do SIESTA é o uso de uma combinação linear de orbitais atômicos, numéricos e flexíveis na medida em que a forma dessas funções pode ser implementada pelo usuário, que inclui múltiplas funções Zeta para os momentos angulares e orbitais de polarização com a única condição que, seja fornecido o alcance (raio de corte) desses orbitais pelo usuário. Os elementos da matriz Hamiltoniana nesta base são iguais a zero a partir do raio de corte, evitando o cálculo de termos nulos e diminuindo o esforço computacional, tornando-o excelente para cálculos de sistemas com vácuo (sistemas 0D, 1D e 2D - ver apêndice B), por outro lado são necessários testes extras para checar a escolha do alcance.

Cada elemento da base pode ser escrito como $\Phi_{lmn}(\vec{r}) = \Phi_{ln}^R(\vec{r}_I) Y_{lm}(\hat{r}_I)$ onde $\Phi_{ln}^R(\vec{r}_I)$ é a função radial, $Y_{lm}(\hat{r}_I)$ são os harmônicos esféricos e $\vec{r}_I = \vec{r} - \vec{R}_I$ tal que o átomo está em R_I [111]. As funções radiais são numéricas representadas por funções zeta de tal forma que podem ser SZ (*single-zeta*) e DZ (*double-zeta*), ou seja, são usados um ou dois orbitais respectivamente por cada configuração lm de momento angular. Tomando como exemplo os orbitais de valência do cobre e ouro, como são isoeletrônicos, ambos tem 11 elétrons de valência, 10 elétrons do orbital d e 1 elétron s. Nestes casos, temos então 6 orbitais de base ($l = 2$, temos $m = -2, -1, 0, 1, 2$ e para $l = 0$ temos somente $m = 0$) para o caso SZ e 12 no caso DZ.

Para aumentar ainda mais a liberdade variacional da base, pode se acrescentar ainda um orbital de polarização que nada mais é do que um orbital extra dado por $\Phi_{I(l+1)mn}(\vec{r}) = \Phi_{I(l+1)n}^R(\vec{r}_I) Y_{(l+1)m}(\hat{r}_I)$. Portanto, novamente para ambos os casos, temos mais 3 orbitais extras no caso SZ e DZ ($l = 1$, temos $m = -1, 0, 1$) totalizando respectivamente 9 e 15 orbitais de base por átomo [126].

Como dito acima, estes orbitais são localizados tendo, portanto um raio de alcance que zera o orbital

a partir deste raio. Pelo princípio de Heisenberg, sabemos que $\Delta x \cong \hbar/\Delta p$, ou seja, quando confinamos um orbital estamos diminuindo a incerteza da posição do elétron, o que provoca um aumento na energia cinética deste elétron. O *energy shift* corresponderia a energia dada pelo aumento na energia cinética deste elétron devido ao confinamento. Quando se escolhe impor esta energia, as funções radiais são geradas pelo próprio SIESTA e naturalmente quanto maior o raio de alcance, menor a energia adicionada ao sistema, já que, intuitivamente, podemos imaginar que ao integrarmos a função de onda de até o raio de corte, quanto maior o raio de corte, menos função será integrada o que corresponderia a uma menor energia a ser adicionada devido ao confinamento do orbital. É importante salientar, que devido as diferentes formas dos orbitais por configuração lm embora a energia seja a mesma, cada alcance é diferente de acordo com a forma do orbital.

H.2 Energias no espaço real e recíproco

A partir da base definida conforme dito acima, podemos representar a matriz de Kohn-Sham de tal forma que cada elemento corresponda à seguinte integral:

$$H_{ij}^{KS} = \int \phi_{i=lnlm}(\vec{r}) H^{KS}(\vec{r}) \phi_{j=l'n'l'm'}(\vec{r}) dr. \quad (\text{H.1})$$

Entre os elementos que são calculados em H^{KS} temos que o termo local do pseudopotencial, a energia de troca-correlação e o termo de Hartree são calculados no espaço real, enquanto as energias cinéticas e o termo não-local do pseudopotencial são calculados no espaço recíproco [127]. Portanto, é necessário definirmos uma malha no espaço para calcularmos estes termos. A relação entre a energia e a malha é estabelecida através do cálculo da energia cinética de uma onda plana em um caixa de lados L com condições periódicas de contorno, ou seja:

$$E_C = \frac{k^2}{2} = \frac{1}{2} \left(2\pi \frac{n}{L} \right)^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{\Delta x} \right)^2, \quad (\text{H.2})$$

tal que $\Delta x = L/n$ é o intervalo entre os pontos da malha, ou seja, quanto maior n , menor é o intervalo Δx o que consequentemente implica em uma energia maior (*mesh cutoff*) [126]. Quanto mais fina a malha, mais precisas são as integrais, por outro lado aumenta o esforço computacional necessitando de testes de convergência da energia para encontrar o melhor *mesh cutoff* para o sistema estudado.

No caso dos termos da rede recíproca, sabemos que uma parcela da energia total se refere a ocupação de elétrons na banda (sistemas periódicos), que é somada a energia total. Monkhorst e Pack [112] mostraram que poderíamos obter bons resultados na energia usando só alguns pontos k na zona de Brillouin. O procedimento proposto por eles é dividir a zona de Brillouin em volumes iguais contendo \vec{k} para achar o menor número de pontos que descreva a integral da estrutura de bandas sobre os \vec{k} e $E(\vec{k})$ ocupados. O número de pontos- k depende da geometria do sistema, além disso, quanto menor a célula unitária no espaço real maior é sua equivalente no espaço recíproco, portanto o número de amostragem

de pontos da zona de Brillouin depende também do tamanho da célula unitária utilizada. Equivalente ao caso acima, quanto mais pontos-k mais custoso computacionalmente, tornando-se necessários testes para checar a convergência da energia a fim de determinar o número de pontos que devem ser usados na zona de Brillouin.

H.3 Convergência da densidade

A matriz Hamiltoniana de Kohn-Sham é diagonalizada e são obtidos os autovalores ϵ_i , os autoestados ϕ_i de Kohn-Sham e a densidade através do ciclo de auto-consistência. Os autoestados de Kohn-Sham em termos da base são: $\phi_i(\vec{r}) = \sum_j c_i^j \Phi_j(\vec{r})$ onde $c_i^j = \langle \Phi_j^*(\vec{r}) | \phi_i \rangle$.

A densidade eletrônica é obtida com $\rho(\vec{r}) = \sum_i n_i |\phi_i(\vec{r})|^2 = \sum_{lk} \rho_{lk} \Phi_l(\vec{r}) \Phi_k(\vec{r})$ onde $\rho_{lk} = \sum_i n_i c_l^{i*} c_k^i$. No SIESTA cada nova densidade é escrita como uma mistura das últimas duas obtidas: $\rho_{ij}^{N+1}(\vec{r}) = \rho_{ij}^{N-1}(\vec{r}) + \alpha \rho_{ij}^N(\vec{r})$ tal que α é definido pelo usuário sendo entre 0, 1 e 0, 3 para isolantes e semicondutores e muito menor para metais. O critério de convergência é tal que $|\rho_{ij}^N(\vec{r}) - \rho_{ij}^{N+1}(\vec{r})| < \Delta\rho_{max}$, $\forall i, j$ sendo $\Delta\rho_{max} \approx 10^{-4}$ um valor típico (*default*).

No apêndice J, apresentamos os testes de convergência usados para definir o *energy shift*, o *mesh cutoff* e a amostragem dos pontos-k (*Monkhorst-Pack*).

Apêndice I

Pseudopotenciais para Cobre e Ouro

Neste apêndice apresentamos os pseudopotenciais do cobre e do ouro usados no nosso trabalho que foram concebidos a partir do programa *atom* que faz parte do pacote SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [128] e permite criar um pseudopotencial que descreva efeitos de caroço a partir de uma configuração eletrônica arbitrária usando cálculos de DFT (teoria do funcional densidade) para todos os elétrons de valência. A partir de algumas comparações entre a função de onda com todos os elétrons e a pseudofunção, é possível estabelecer a qualidade do pseudopotencial demonstrando sua transferibilidade para sistemas fora do *bulk* (sólido volumétrico).

Para criar o pseudopotencial primeiramente devemos entrar com a configuração dos elétrons de valência dos elementos que desejamos estudar. As configurações eletrônicas do cobre e ouro no estado fundamental são dadas por $[Ar]3d^{10}4s^1$ e $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ou seja, podemos dizer que são isoeletrônicos, já que possuem camadas de valência semelhantes com onze elétrons sendo dez elétrons tipo d e um único elétron do orbital s. Os pseudopotenciais do cobre foram criados utilizando as aproximações de densidade (LDA) no esquema de Ceperley e Alder [98] e de gradiente generalizado (GGA) no esquema proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof [99], enquanto para os cálculos do ouro só foi usado a aproximação GGA no mesmo esquema mencionado. Estas aproximações são utilizadas para o cálculo da energia de troca-correlação eletrônica conforme mencionado no capítulo 3. Em ambos os casos, foram feitas ainda uma correção não-linear [103] (também conhecida como correção de caroço) com o objetivo de melhorar a transferibilidade do sistema [73] assim como, utilizou-se ainda ocupações fracionárias para os orbitais [100] no caso do ouro. Considerou-se ainda, polarização de spin e efeitos relativísticos para ambos os pseudopotenciais considerados.

O primeiro teste para garantir a qualidade do pseudopotencial é a comparação dos autovalores das funções exatas com os autovalores das suas respectivas pseudofunções, cuja diferença não deve ser maior do que 1 mRy ou 0,0136 eV [128]. Nas tabelas I.1 e I.2 temos todos os autovalores para cobre e ouro respectivamente, relacionando com os estados de valência e suas cargas. No caso do ouro, podemos ver ainda que o orbital p está com 0,5 elétrons (ocupação fracionária).

Nas Figs. I.1 e I.2, temos as funções de onda exatas junto com suas pseudofunções separadas por

Cobre			Autovalores (eV) LDA/CA		Autovalores (eV) GGA/PBE	
nl	Spin	Carga	Função Real	Pseudofunção	Função Real	Pseudofunção
4s	1/2	1,0	-0,35665148	-0,35664469	-0,33786125	-0,33787059
4p	-1/2	0	-0,05984621	-0,05983923	-0,05303016	-0,05303256
4p	1/2	0	-0,05682344	-0,05681841	-0,05048579	-0,05048965
3d	-1/2	4,0	-0,40432661	-0,40432556	-0,38328167	-0,38328230
3d	1/2	6,0	-0,38439417	-0,38439487	-0,36344719	-0,36344961

Tabela I.1: Autovalores das funções reais e suas respectivas pseudofunções para cobre.

Ouro			Autovalores (eV) GGA/PBE	
nl	Spin	Carga	Função Real	Pseudofunção
6s	1/2	1,0	-0,51353076	-0,51351840
6p	-1/2	0,17	-0,14488164	-0,14486621
6p	1/2	0,33	-0,09955865	-0,09954911
5d	-1/2	3,8	-0,73460278	-0,73459990
5d	1/2	5,7	-0,61852833	-0,61852813

Tabela I.2: Autovalores das funções reais e suas respectivas pseudofunções para ouro.

orbital de valência, mencionando todos os raios de corte e ocupações por orbital. Em seguida, devemos comparar as derivadas logarítmicas da função real com a derivada logarítmica de sua pseudofunção correspondente que devem ser semelhantes para valores de energia em torno dos autovalores de cada orbital [73] visando garantir a transferabilidade como foi discutido no capítulo 3. Nas Figs. I.3 e I.4 temos as derivadas logarítmicas por orbital para o cobre respectivamente nas aproximações LDA e GGA, já na Fig. I.5 temos o caso do ouro. O pseudopotencial de cobre na aproximação LDA deste trabalho, foi obtido na homepage do SIESTA [128] e foi testado na Ref. [113], já o pseudopotencial do ouro foi utilizado e testado na Ref. [50].

Após termos definido os pseudopotenciais e conferido a transferabilidade, o próximo passo é calcular algumas propriedades físicas, tais como *bulk modulus*, parâmetro de rede, energia de coesão, densidade de estados, bandas de energia para o caso do bulk para compará-las com os valores experimentais. É interessante ainda, testar o pseudopotencial para alguma outra situação fora do sólido macroscópico (bulk), especialmente se o pseudopotencial for utilizado para estudar sistemas fora do bulk. O cálculo das propriedades do dímero, tais como comprimento e energia da ligação é um bom teste neste sentido, pois é bem caracterizado experimentalmente. Nos cálculos preliminares para cobre e ouro que são mostrados respectivamente nos capítulos 4 e 7, apresentamos os valores calculados de algumas das propriedades mencionadas acima comparando-as com valores obtido experimentalmente.

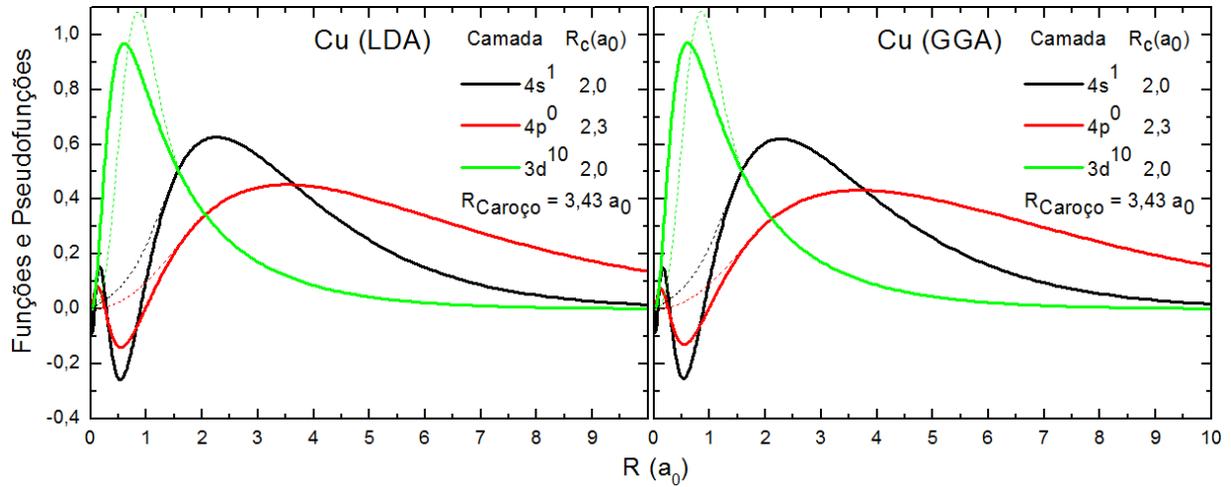


Figura I.1: Funções de onda exatas (linhas sólidas) e pseudofunções (linhas tracejadas) para os orbitais s, p e d do cobre nas aproximações LDA na esquerda e GGA na direita. O a_0 corresponde ao raio de Bohr.

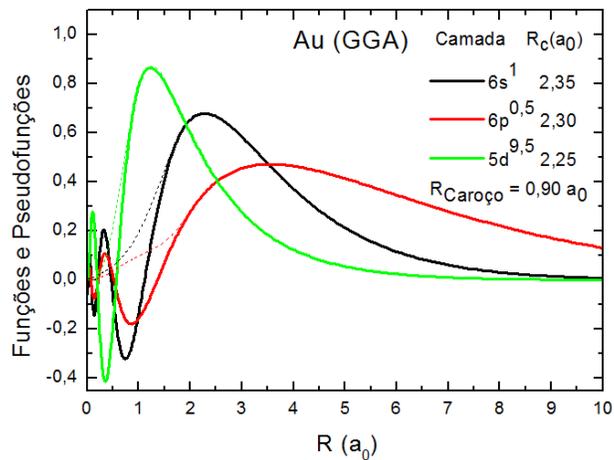


Figura I.2: Funções de onda exatas (linhas sólidas) e pseudofunções (linhas tracejadas) para os orbitais s, p e d do ouro na aproximação GGA. O a_0 corresponde ao raio de Bohr.

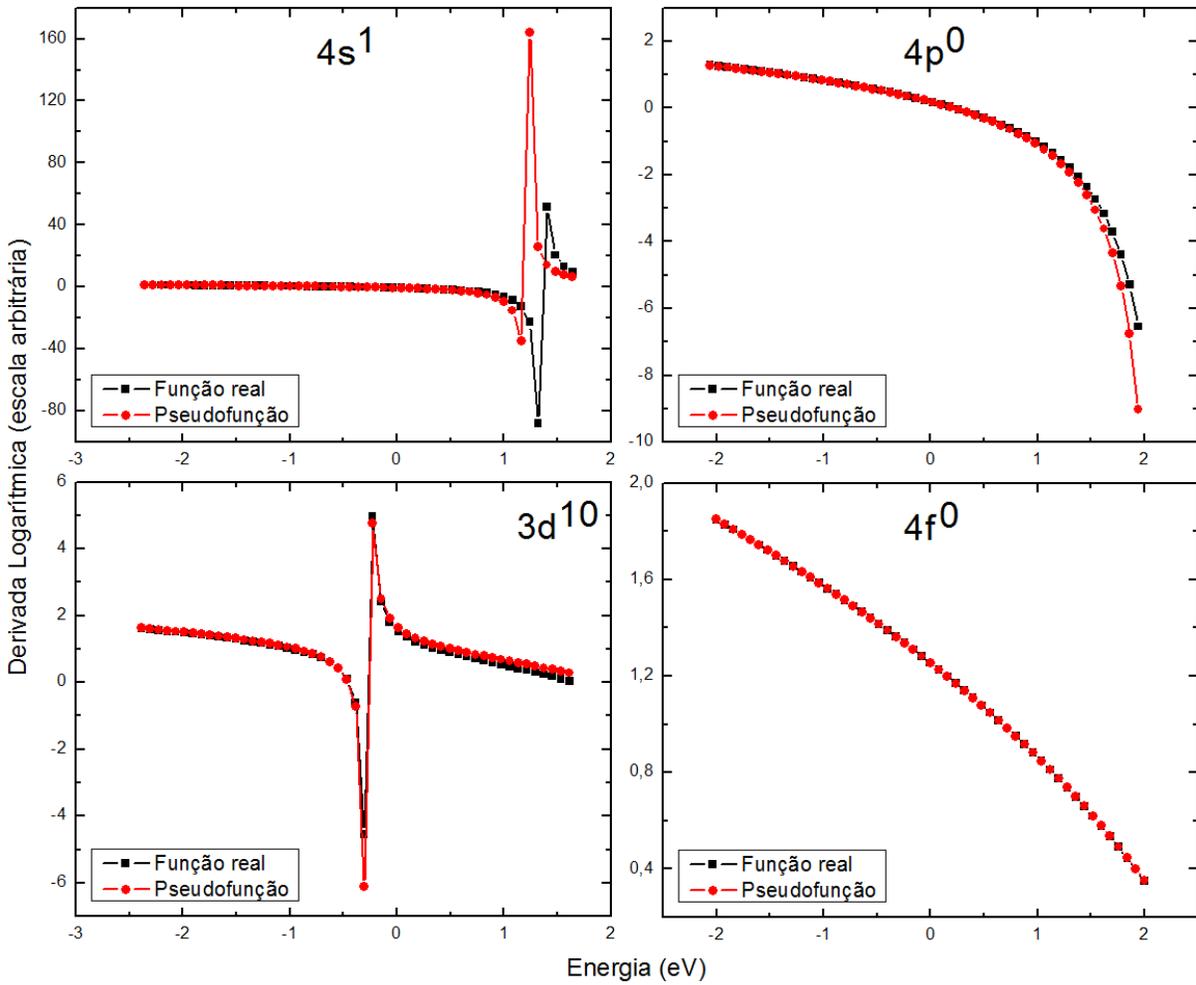


Figura I.3: Derivadas logarítmicas para os orbitais s, p, d e f do cobre na aproximação LDA.

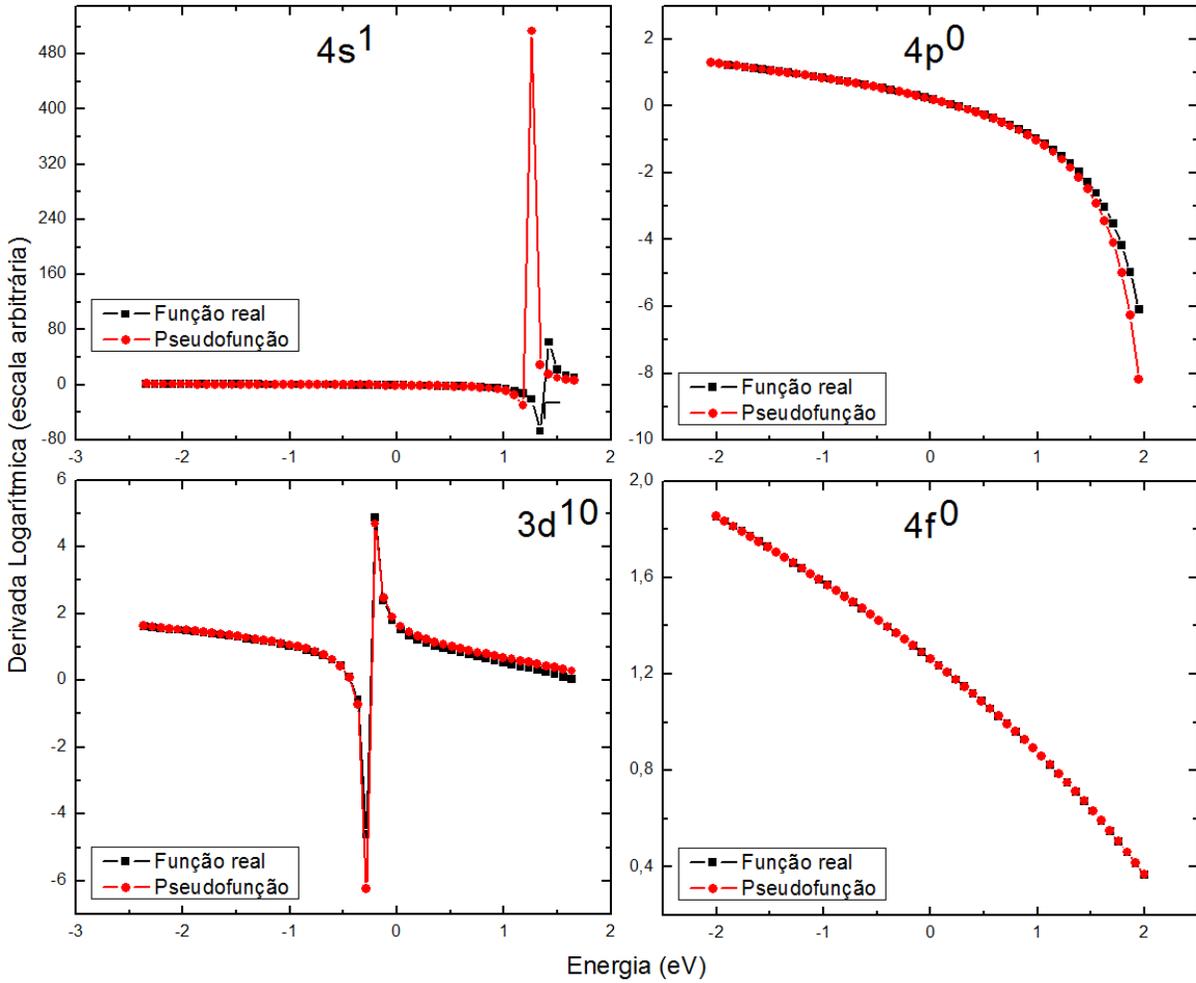


Figura I.4: Derivadas logarítmicas para os orbitais s, p, d e f do cobre na aproximação GGA.

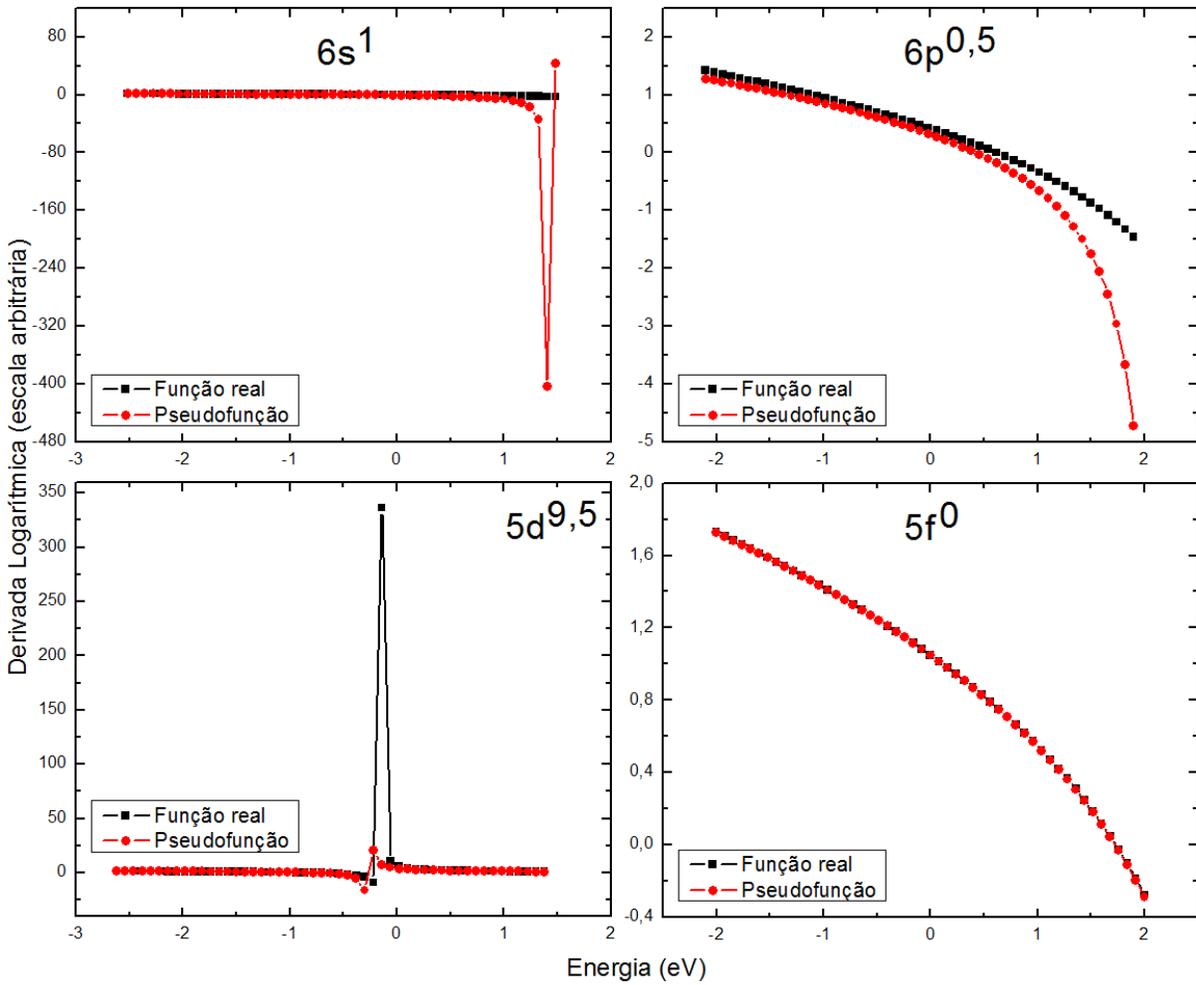


Figura I.5: Derivadas logarítmicas para os orbitais s, p, d e f do ouro na aproximação GGA.

Apêndice J

Testes de Convergência

Neste apêndice apresentamos os testes de convergência dos parâmetros utilizados pelo SIESTA para justificar os valores utilizados nos nossos cálculos. O primeiro teste de convergência consiste na determinação da energia em função do *mesh cutoff* que é utilizado para definir a malha para o cálculo dos termos das energias no espaço real (apêndice H):

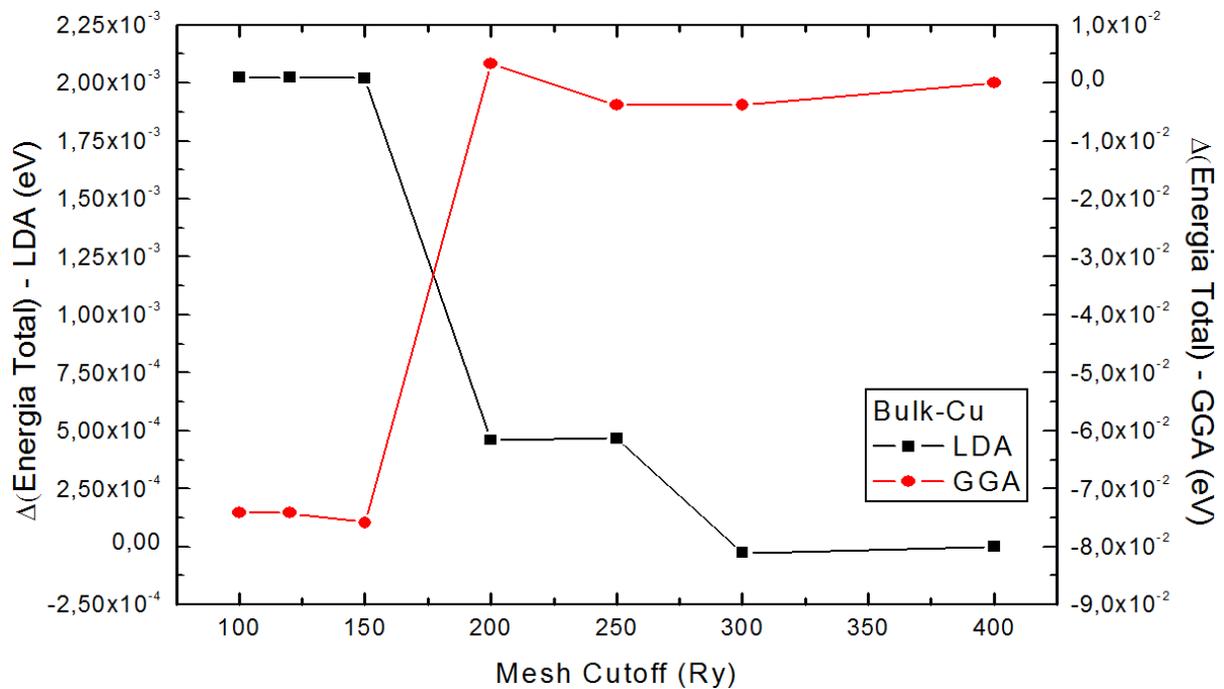


Figura J.1: Convergência da energia em função do *mesh cutoff* para sólido volumétrico do cobre (LDA e GGA) em relação a energia calculada com um *mesh cutoff* de 400 Ry.

Na Fig. J.1 vemos que para um *mesh cutoff* de 200 Ry e 300 Ry respectivamente nos casos LDA e GGA do cobre temos uma diferença na energia total da ordem de 10^{-4} eV 10^{-3} eV quando comparados ao *mesh cutoff* de 400 Ry. Portanto, esses dois valores foram utilizados para o nosso cálculo. No caso GGA, consideramos esta convergência suficiente, já que qualquer aumento no *mesh cutoff* nesta aproximação demanda muitos recursos computacionais.

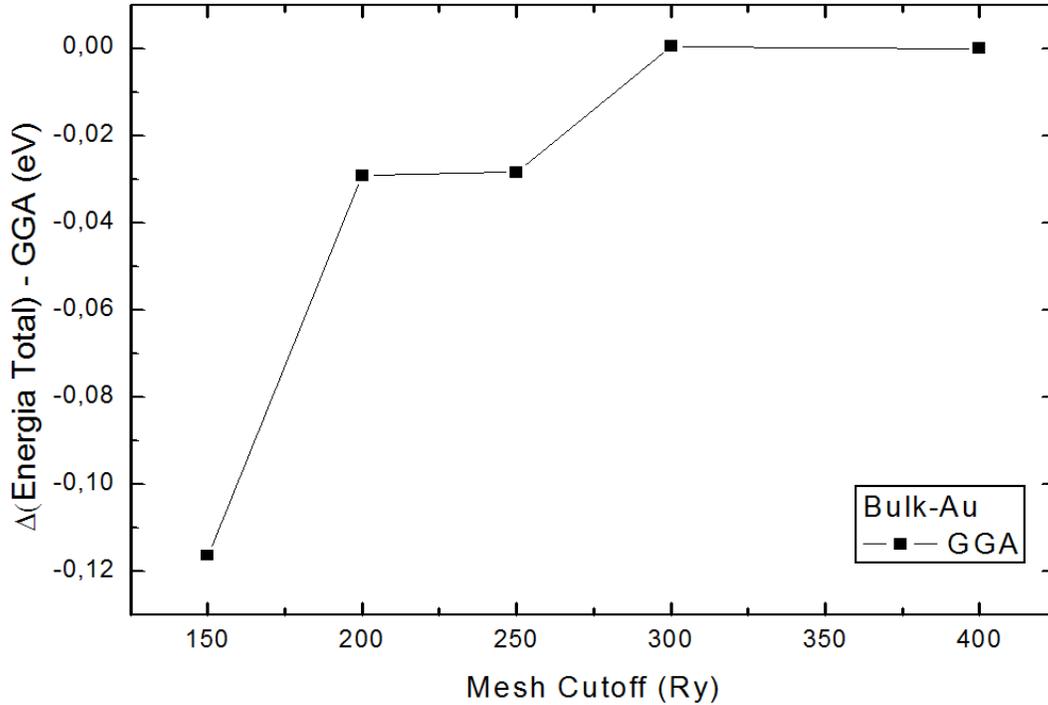


Figura J.2: Convergência da energia em função do *mesh cutoff* para sólido volumétrico do ouro (GGA) em relação a energia calculada com um *mesh cutoff* de 400 Ry.

Na Fig. J.2 temos que para um *mesh cutoff* de 250 Ry para o ouro na aproximação GGA observamos uma diferença de energia de 10^{-2} eV. Este valor também foi utilizado em outros trabalhos com o mesmo pseudopotencial usado aqui [50].

O próximo cálculo é para determinar a convergência da energia em função das dimensões da grade de (*Monkhorst-Pack*) que define uma amostragem de pontos-k para os cálculos dos termos da energia definidos no espaço recíproco. A grade é escolhida com dimensões $n_x = n_y = n_z$ cujo número de pontos-k é dado pelo produto entre n_x , n_y e n_z definido para o sólido volumétrico.

Na Fig. J.3 podemos ver que o cálculo de uma célula unitária fcc para cobre e ouro definida com 1000 pontos-k ($n_x = n_y = n_z = 10$) tem uma diferença com relação ao caso com 27000 pontos ($n_x = n_y = n_z = 30$) na ordem de 10^{-2} , entretanto para obtermos o parâmetro de rede, energia de coesão e bulk modulus não havia uma diferença significativa com relação ao tempo computacional, logo utilizamos para os cálculos apresentados no capítulo 4 e 7 esta segunda configuração. Nos cálculos dos nanofios de cobre e ouro, devemos levar em conta que são estruturas unidimensionais que tem de 7 a 12 átomos por seção, compostas por 80 a 85 átomos. A partir de cálculos feitos anteriormente [50] observamos que 8 pontos-k ao longo do eixo do nanofio é suficiente, tendo uma boa relação entre custo e benefício para os cálculos considerados neste trabalho.

Os dois parâmetros acima definem uma malha para cálculo de integrais no espaço real e recíproco, portanto quanto maior a energia no caso do *mesh cutoff* ou quanto maior o número de pontos-k, mais

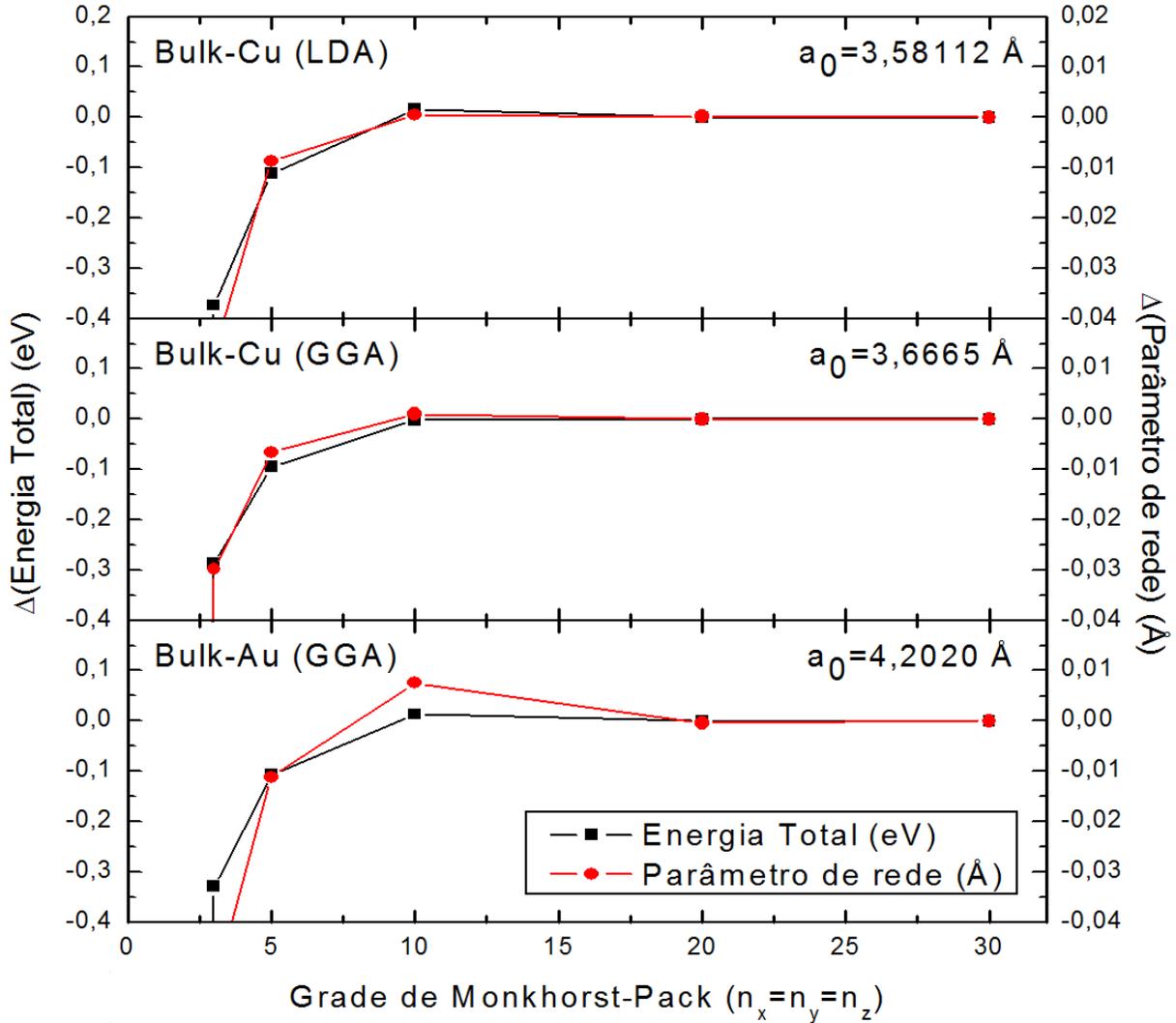


Figura J.3: Convergência da energia em função da grade de *Monkhorst-Pack* para o bulk do cobre (LDA e GGA) e ouro (GGA) em relação a energia e parâmetro de rede (a_0) calculados com $n_{x,y,z} = 30$.

precisos são os cálculos das integrais, porém mais dispendioso computacionalmente. O último parâmetro estudado, o *energy shift* é um parâmetro que define a localização ou o confinamento das bases. Para obter o melhor parâmetro, fizemos um ajuste através de uma equação de estado de Birch-Murnaghan que expressa uma relação entre a energia e o volume dado por:

$$E(V) = E_0 + \frac{1}{2} B_0 \frac{(V - V_0)^2}{V_0}, \quad (\text{J.1})$$

onde E_0 é o mínimo de energia para e V_0 que por sua vez é o volume no mínimo de energia. Temos ainda o termo B_0 que se refere ao bulk modulus. É interessante ressaltar que esta equação é válida para valores muito próximos de V_0 , portanto nos cálculos mostrados a seguir, variamos o volume somente em torno de V_0 para todos os casos considerados. A partir da obtenção do bulk modulus para diferentes valores do *energy shift* podemos determinar qual a melhor escolha desse parâmetro. Nas Figs. J.4, J.5 e J.6 temos

o ajuste feito pela equação acima para o bulk do cobre (LDA e GGA) e ouro (GGA) respectivamente, onde extraímos o valor do bulk modulus e conseguimos estabelecer o melhor *energy shift* para os nossos cálculos. Além dos cálculos mostrados para o bulk, testamos diferentes valores de *energy shift* para o cálculo do dímero e observamos que o comprimento de ligação não foi afetado significativamente pela variação desse parâmetro.

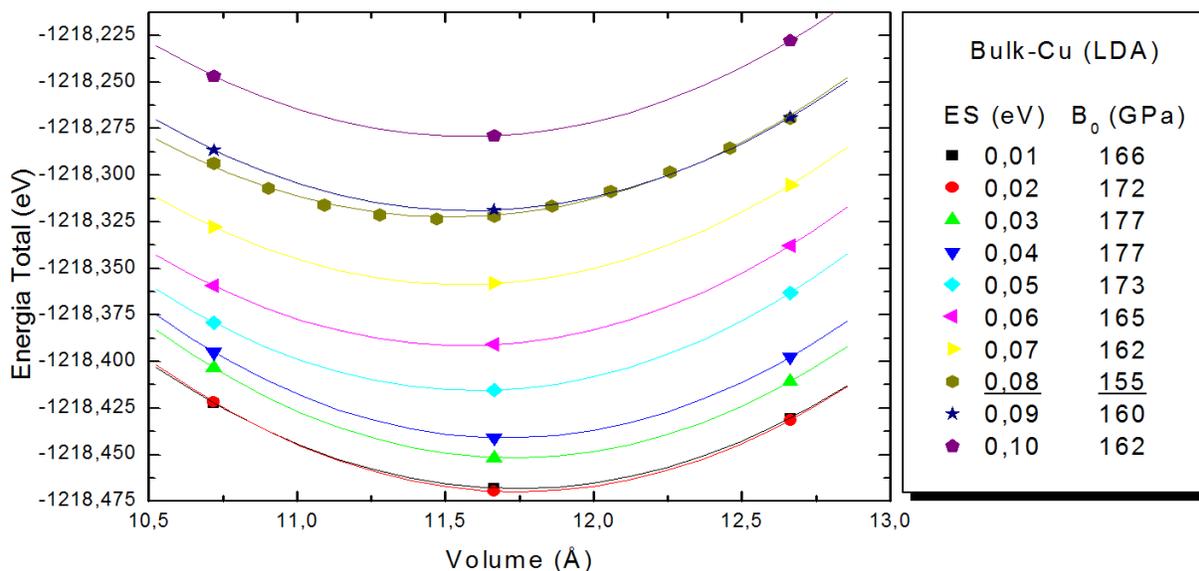


Figura J.4: Ajuste de Birch-Murnaghan da energia pelo volume para o bulk do cobre (LDA).

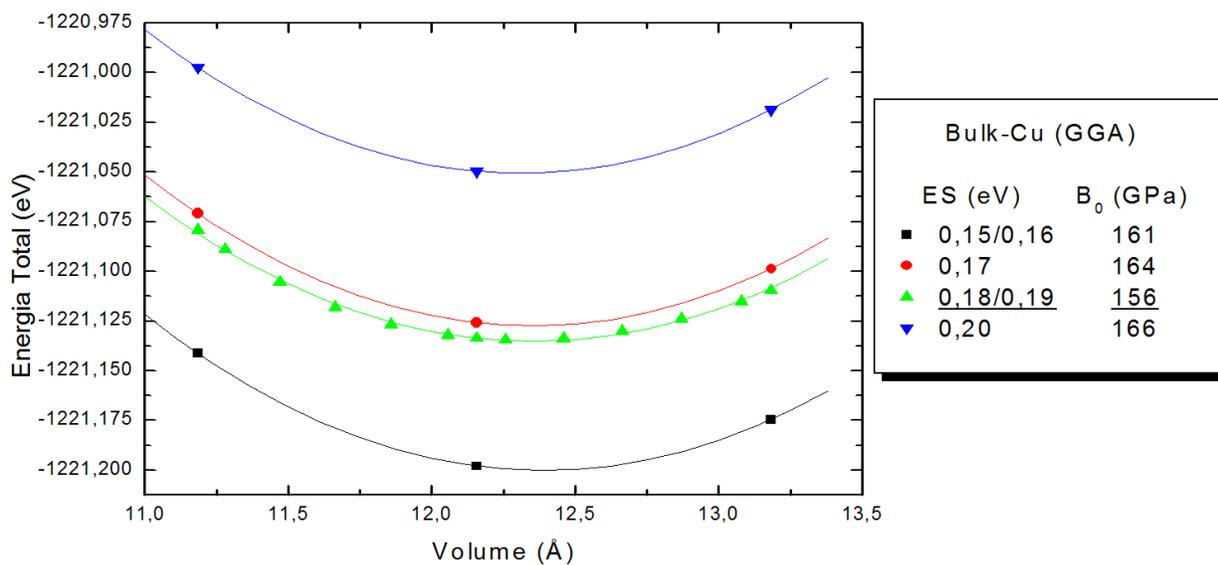


Figura J.5: Ajuste de Birch-Murnaghan da energia pelo volume para o bulk do cobre (GGA).

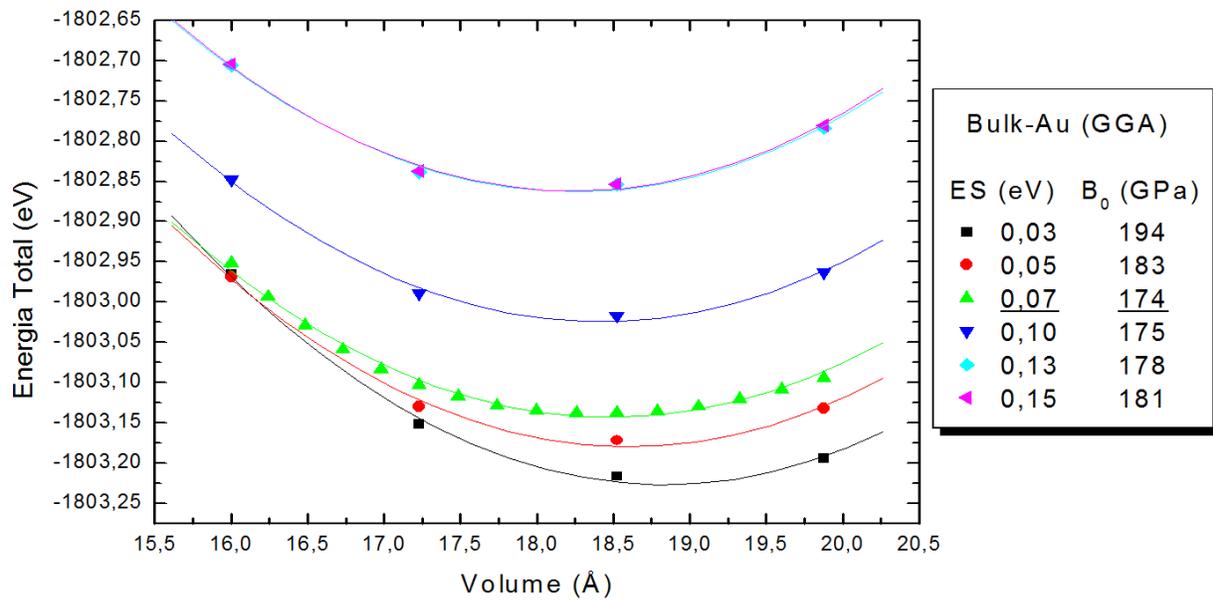


Figura J.6: Ajuste da energia em função do volume por uma equação de Birch-Murnaghan para o sólido volumétrico do ouro (GGA).

Apêndice K

Lista de Publicações

- Short linear atomic chains in copper nanowires, E. P. M. Amorim, A. J. R. da Silva, A. Fazio e E. Z. da Silva, *Nanotechnology* **18**, 145701 (2007).
- Computer simulations of copper and gold nanowires and single-wall nanowires, E. P. M. Amorim, A. J. R. da Silva e E. Z. da Silva, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15241 (2008).
- Helical [110] gold nanowires make longer linear atomic chains, E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125502 (2008).
- *Ab initio* study of linear atomic chains in copper nanowires, E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, *Phys. Rev. B* **81**, 115463 (2010).
- Mechanochemistry in Cu nanowires: N and N₂ enhancing the atomic chain formation, E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, submetido para publicação.
- "Formation and dynamical evolution of helical nanowires", E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, em preparação.
- "Electronic structure of copper nanowires doped with light impurities", E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, em preparação.

Referências Bibliográficas

- [1] A transcrição da palestra "There's Plenty of Room at the Bottom" pode ser encontrada em: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>. A tradução para o português está em: <http://www.comciencia.br/reportagens/nanotecnologia/nano19.htm>
- [2] http://www.search.com/reference/Norio_Taniguchi
- [3] E. P. M. Amorim, "Estudo da evolução dinâmica de nanofios de cobre e ouro"(dissertação de mestrado), IFGW-Unicamp (2006).
<http://webbif.ifi.unicamp.br/teses/apresentacao.php?filename=IF235>
- [4] <http://www-03.ibm.com/press/us/en/pressrelease/22260.wss>
- [5] <http://esciencenews.com/articles/2008/12/30/gold.nanoparticles.controlled.drug.delivery>
- [6] <http://www.intel.com/technology/atom/>
- [7] <http://info.abril.com.br/noticias/ti/fim-da-lei-de-moore-sera-em-2014-16062009-39.shl>
- [8] Edwin Hobi Júnior, "Estudo teórico da evolução dinâmica de nanofios de ouros puros e com impurezas"(tese de doutorado), IF-USP (2009).
- [9] N. Agraït, A. L. Yeyati e J. M. van Ruitenbeek, Phys. Reports **377**, 81 (2003).
- [10] N. Agraït, J. G. Rodrigo e S. Vieira, Phys. Rev. B **47**, 012345 (1993).
- [11] L. Olesen *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 2251 (1994).
- [12] J. L. Costa-Kraimer, N. Garci, P. Garcia-Mochales e P. A. Serena, Surf. Science **342**, L1144 (1995).
- [13] U. Landman, W. D. Luedtke, B. E. Salisbury, e R. L. Whetten, Phys. Rev. Lett. **77**, 001362 (1996).
- [14] H. Ohnishi, Y. Kondo, e K. Takayanagi, Nature **395**, 780 (1998).
- [15] Y. Kondo e K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. **79**, 003455 (1997).
- [16] V. Rodrigues, T. Fuhrer, e D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. **85**, 004124 (2000).

- [17] J. C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão e D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126103 (2004).
- [18] J. M. Krans, C. J. Muller, I. K. Yanson, Th. C. M. Govaert, R. Hesper e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **48**, 14721 (1993).
- [19] J. M. Krans *et al.*, *Nature (London)* **375**, 767 (1995).
- [20] C. J. Muller, J. M. Krans, T. N. Todorov e M. A. Reed, *Phys. Rev. B* **53**, 1022 (1996).
- [21] K. Hansen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard e F. Besenbacher, *Phys. Rev. B* **56**, 2208 (1997).
- [22] B. Ludoph e J. M van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B*, **61**, 2273 (2000).
- [23] C. Z. Li e N. J. Tao, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 894 (1998).
- [24] M. Remeika e A. Bezryadin, *Nanotechnology* **16**, 1172 (2005).
- [25] Y. Chen, J. Hsu e H. Lin, *Nanotechnology* **16**, 1112 (2005).
- [26] H. Pan, H. Sun, C. Poh, Y. Feng e J. Lin, *Nanotechnology* **16**, 1559 (2005).
- [27] J. J. Boote e S. D. Evans, *Nanotechnology* **16**, 1500 (2005).
- [28] S. Ju, J. Lin e W. Lee, *Nanotechnology* **15**, 1221 (2004).
- [29] J. W. Kang, J. J. Seo, K. R. Byun e H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **66**, 125405 (2002).
- [30] J. W. Kang e H. J. Hwang, *Comp. Materials Science* **27**, 305 (2003).
- [31] W. Y. Choi, J. W. Kang e H. J. Hwang, *Phys. Rev. B* **68**, 193405 (2003).
- [32] J. Wang, X. Chen, G. Wang, B. Wang, W. Lu e J. Zhao, *Phys. Rev. B* **66**, 085408 (2002).
- [33] E. Z. da Silva, *Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica*, pág. 309 (2002).
- [34] A. I. Mares, A. F. Otte, L. G. Soukiassian, R. H. M. Smit e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **70**, 073401 (2004).
- [35] O. Gulseren, F. Ercolessi e E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).
- [36] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso, e F. D. Di Tolla, *Science* **291**, 288 (2001).
- [37] Y. Iguchi, T. Hoshi e T. Fujiwara, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 125507 (2007).
- [38] T. Hoshi e T. Fujiwara, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 272201 (2009).
- [39] Y. Kondo e K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
- [40] Y. Oshima, A. Onga e K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).

- [41] Y. Oshima *et al.*, Phys. Rev. B **65**, 121401(R) (2002).
- [42] T. Kizuka, Physical Review B **77**, 155401 (2008).
- [43] J. W. Kang e H. J. Hwang, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 2629 (2002).
- [44] J. W. Kang, J. J. Seo e H. J. Hwang, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 8997 (2002).
- [45] B. Wang *et al.*, Nanotechnology **17**, 3178 (2006).
- [46] A. Monari *et al.*, Chem. Phys. Lett. **465**, 102 (2008).
- [47] A. Hasmy *et al.*, Phys. Rev. B **78**, 115409 (2008).
- [48] V. Rodrigues e D. Ugarte, Phys. Rev. B **63**, 073405 (2001).
- [49] E. Z. da Silva, A.J.R. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **87**, 256102 (2001).
- [50] E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. B **69**, 115411 (2004).
- [51] F. D. Novaes, A. J. R da Silva, E. Z. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **90**, 036101 (2003).
- [52] N.V. Skorodumova e S.I. Simak, Phys. Rev. B **67** 121404(R) (2003)
- [53] E. Hobi Jr., A. J. R da Silva, F. D. Novaes, E. Z. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **95**, 169601 (2005).
- [54] F. D. Novaes et al., Appl. Phys. A **81**, 1551 (2005).
- [55] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva e A. Fazzio, Phys. Rev. Lett. **96**, 016104 (2006).
- [56] W. H. A. Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer e J. M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. **96**, 026806 (2006).
- [57] E. Hobi Jr., A. Fazzio e A.J.R. da Silva, Phys. Rev. Lett. **100**, 056104 (2008).
- [58] R. B. Pontes, E. Z. da Silva, A. Fazzio e A. J. R. da Silva, J. American Chem. Soc. **130**, 9897 (2008).
- [59] N. Nilius, T.M. Wallis e W. Ho, Science **297**, 1853 (2002).
- [60] N. Nilius, T.M. Wallis e W. Ho, J. of Chem. Physics **117**, 10947 (2002).
- [61] T.M. Wallis, N. Nilius e W. Ho, J of Chem. Physics, **119**, 2296 (2003)
- [62] N. Nilius, T.M. Wallis e W. Ho, J. Phys. Chem. B **108**, 14616, (2004).
- [63] N. Nilius, T.M. Wallis, G. Mikaelian e W. Ho, J.Chem. Phys. **122**, 011101 (2005).
- [64] N. Nilius, T.M. Wallis e W. Ho, Appl. Phys. A **80**, 951-956 (2005).

- [65] S. Díaz-Tendero et al, Nanoletters **8**, 2712 (2008).
- [66] S. Díaz-Tendero et al, Phys. Rev. B **79**, 115438 (2009).
- [67] S. Díaz-Tendero, A. G. Borisov e J. Gauyacq, Phys. Rev. Lett. **102**, 166807 (2009).
- [68] S. Diaz-Tendero, F. E. Olsson, A. G. Borisov e J. P. Gauyacq, Phys. Rev. B **77**, 205403 (2008).
- [69] J.P. Gauyacq, S. Diaz-Tendero e A.G. Borisov, Surface Science **603**, 2074 (2009)
- [70] J. Lagoute, C. Nacci e S. Folsch, Phys. Rev. Lett. **98**, 146804 (2007).
- [71] F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).
- [72] R. Saito, M. S. Dresselhaus e G. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, ICP (1998).
- [73] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Ed. Livraria da Física-SP (2004).
- [74] J. C. Slater e G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [75] P. O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950).
- [76] D. A. Papaconstantopoulos, Handbook of the Band Structure of Elemental Solids, Plenum-NY (1986).
- [77] M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Topics in Comp. Mat. Science, Cap. 5, 169 (1998).
- [78] D. A. Papaconstantopoulos e M. J. Mehl, J. Phys. Condens. Matter **15** R413 (2003).
- [79] R. E. Cohen, M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **50**, 014694 (1994).
- [80] M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. B **54**, 004519 (1996).
- [81] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [82] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [83] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [84] K. Capelle, Braz. J. Phys. **36**, 1318 (2006).
- [85] <http://cst-www.nrl.navy.mil/bind/static/>
- [86] M. J. Mehl e D. A. Papaconstantopoulos, Europhysics Lett. **60**, 248 (2002).
- [87] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, I. I. Mazin, N. C. Bacalis e W. E. Pickett, J. of Apl. Phys. **89**, 6880 (2001).

- [88] G. M. Wang, D. A. Papaconstantopoulos e E. Blaisten-Barojas, *J. of Phys. and Chem. of Solids* **64**, 185 (2003).
- [89] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos e F. S. Khan, *Phys. Rev. B* **63**, 195101 (2001).
- [90] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136**, A405 (1964).
- [91] F. H. Stillinger e T. A. Weber, *Phys. Rev. B* **31**, 005262 (1985).
- [92] J. Tersoff, *Phys. Rev. B* **37**, 006991 (1988).
- [93] F. Cleri e V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 000022 (1993).
- [94] F. Ercolessi, *Molecular Dynamics Primer*, Spring College in Computational Physics, ICTP (1997).
- [95] M. P. Allen e D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
- [96] <http://cst-www.nrl.navy.mil/users/mehl/tbmd/>
- [97] M. C. Payne, *et al.*, *Rev. Mod. Phys.*, **64**, 1045 (1992).
- [98] D. M. Ceperley e B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [99] J.P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [100] G.B. Bachelet, D.R. Hamann e M. Schluter, *Phys. Rev. B*, **26**, 4199 (1982).
- [101] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [102] A. Zunger e M. Cohen, *Phys. Rev. B*, **18**, 5499 (1978).
- [103] S. G. Louie, S. Froyen e M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [104] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B*, **53**, 10441 (1996).
- [105] E. P. M. Amorim, A. J. R. da Silva, A. Fazzio e E. Z. da Silva, *Nanotechnology* **18**, 145701 (2007).
- [106] F. Kirchhoff, M. J. Mehl, N. I. Papanicolaou, D. A. Papaconstantopoulos e F. S. Khan, *Phys. Rev. B* **63**, 195101-1 (2001).
- [107] E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, *Phys. Rev. B* **81**, 115463 (2010).
- [108] E. P. M. Amorim, A. J. R. da Silva e E. Z. da Silva, *J. Phys. Chem. C* **112**, 15241 (2008).
- [109] E. P. M. Amorim e E. Z. da Silva, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125502 (2008).
- [110] T. Nautiyal, S. J. Youn e K. S. Kim, *Phys. Rev. B* **68**, 033407 (2003).
- [111] J. M. Soler, *et al.*, *J. Phys. Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).

- [112] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [113] J. Junquera, O. Paz, D. Sanchez-Portal e E. Artacho, Phys. Rev. B **64**, 235111 (2001).
- [114] E. M. Fernandez, J. M Soler, I. L. Garzon e L. C. Balbas, Phys. Rev. B **70**, 165403 (2004)
- [115] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley and Sons, New York, 1986).
- [116] A. Kokalj, Comp. Mater. Sci., Vol. **28**, p. 155 (2003). Programa disponível em <http://www.xcrysden.org/>.
- [117] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen e S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **87**, 026101 (2001).
- [118] Para o bulk do ouro o módulo de Young e de rigidez são 78 GPa e 27 GPa, respectivamente, enquanto para o cobre esses valores são 130 GPa e 48 GPa respectivamente.
- [119] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejon, A. Garcia e J. M. Soler, Phys. Rev. Lett. **83**, 3884 (1999).
- [120] R. Zoubkoffa, L. de la Vega, A. Martín-Rodero, A. Levy Yeyati e Andrés Saúl, Physica B **398**, 309 (2007).
- [121] F. J. Ribeiro e M. L. Cohen, Phys. Rev. B **68**, 035423 (2003).
- [122] 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).
- [123] S. Nosé, Mol. Phys. **52**, 255 (1984).
- [124] S. Nosé, J. Chem. Phys. **81**, 511 (1984).
- [125] Comentário feito pelo prof. Maurice de Koning na ocasião da qualificação do doutoramento, como um exemplo experimental que invalida a aproximação de Born-Oppenheimer.
- [126] F. D. Novaes, "Nanoestruturas: Propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte de carga"(tese de doutorado), IF-USP (2006).
- [127] Sánchez-Portal D. et al, Int. J. of Quantum Chem. **65**, 453 (1997).
- [128] <http://www.uam.es/departamentos/ciencias/fismateriac/siesta/>.