

**Estudos teórico das propriedades estruturais de  
superfícies e nanopartículas metálicas**

Fábio Negreiros Ribeiro

Junho de 2010

FÁBIO NEGREIROS RIBEIRO

**Estudos teórico das propriedades estruturais de  
superfícies e nanopartículas metálicas**

Tese apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS  
GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do grau de  
DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Área de concentração: Física do estado sólido

Orientador: Prof. Dr. Edmar Avellar Soares (UFMG)

Coorientador: Prof. Dr. Vagner Eustáquio de Carvalho (UFMG)

Departamento de Física - ICEX - UFMG

Junho de 2010

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente a minha família, cada vez maior e sempre presente. Minha mãe e meu pai, meus irmãos e cunhadas, meu quase irmão Leandro, ao Gustavo e a todos os meus primos e tios, minha madrinha e meu falecido padrinho, aos meus dois sobrinhos e também ao meu sogro, sogra e ao Felipe. Todos contribuíram e contribuem de um pouco a muito, diariamente.

Para que este doutorado saísse do jeito que saiu, diversas outras pessoas me ajudaram, mas ao mesmo tempo outras me atrapalharam consideravelmente. Dependendo da opinião do leitor desta tese, saberei a quem agradecer ou culpar.

Dos que mais me ajudaram, gostaria de agradecer primeiramente aos meus orientadores pela paciência e dedicação. Também aos jogos de tênis e as ótimas conversas com o Dr. Pablo e com a senhorita, quer dizer, senhora Júlia. Agradeço também a Ana Paula Loira Gomes Pereira pelas inúmeras discussões pseudo-intelectuais que não levam a nada mas divertem o dia. Ao Paulinho pelos inúmeros momentos no boliche, não jogamos o quanto queríamos mas nos divertimos ao máximo em todas os momentos. A Bob e a Ive, sempre presentes nas comilanças na casa da Ju. A todos do laboratório, principalmente ao Diogo pela parceria e presença e ao Wendell, não sei por o que, mas sei por quanto. A minha velha, pequena e divertida turma, em especial a Déborah, Clarissa, Gabriela, Nadja e tantos outros, com exceção do Pablo mesmo porque ele entrou de gaiato. Agradeço também as discussões e aos ensinamentos dos professores que tive contato, em especial ao Sampaio, ao Mário Sérgio, ao Roberto e ao Caio.

Daqueles que mais me atrapalharam, sem ordem de magnitude mesmo porque quando pedras estão no sapato ninguém discute qual é a que incomoda mais, começo com a minha cunhada Raquel. Depois de inúmeras caronas, estórias sem fim e xingamentos sem propósito, digo só uma coisa: você é única na minha vida, e eu sou agradecido por isso todo santo dia. A excelentíssima tapada da Camilla A.J.K.G.R.T, com seus trejeitos irritantes e comentários infelizes, que passe mal de overdose de suco de uva Goody Light. A reclamona mas ao mesmo tempo irritantemente em alto astral Sra. Coimbra, sempre esfregando na minha cara a sutil diferença de idade entre nós. Sua hora vai chegar, se já não chegou. A impressionantemente pequena Lívia, nunca disponível para sair comigo mas sempre disposta a soltar gritos estridentes e irritantes. E também a caríssima Rosalina Maria Marques, que mesmo sem dizer nada, enche o ambiente de críticas e comentários irônicos. Você, como eu, não vale nada.

A todos aqueles que esqueci aqui. Se me conhecem o suficiente, sabem que isto

ocorre com uma frequência maior do que o usual.

E pra finalizar agradeço a minha menina que amo demais. Dado que na minha dissertação eu ofereci meu primeiro agradecimento a ela, resolvi mudar e deixá-la por último desta vez para causar a melhor impressão final possível.

# Sumário

---

<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>1 Métodos teóricos</b>	<b>4</b>
1.1 O método BFS	5
1.1.1 Relação Universal da Energia de Ligação	7
1.1.2 Teoria do Cristal Equivalente	9
1.1.3 O BFS	14
1.1.4 Sobre a ferramenta utilizada	17
1.2 O potencial RGL	17
1.2.1 O método <i>Tight Binding</i>	18
1.2.2 A aproximação e as equações	18
1.2.3 Resumo e comentários	23
1.2.4 Sobre a ferramenta utilizada	24
1.3 A DFT	24
1.3.1 O problema a ser resolvido	25
1.3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer	26
1.3.3 O funcional da densidade	27
1.3.4 A aproximação de Kohn-Sham	31
1.3.5 O termo de troca-correlação	33
1.3.6 A processo auto-consistente	33
1.3.7 A base de ondas planas: vantagens e desvantagens	34
1.3.8 O pseudopotencial (PP)	35
1.3.9 Sobre a ferramenta utilizada	37
<b>2 Parametrização e validação dos métodos teóricos</b>	<b>38</b>
2.1 Os parâmetros do BFS e do potencial RGL	39
2.2 Exemplos	41

2.2.1	Caso 1: Os sistemas binários Pd-Ni, Pd-Cu e Ni-Cu . . . . .	41
2.2.2	Caso 2: Nanopartículas de Ag-Au . . . . .	42
2.2.3	Caso 3: Nanopartículas de AgPd . . . . .	45
2.3	Validação da DFT . . . . .	47
<b>Resultados</b>		<b>53</b>
<b>3</b>	<b>Estudos por BFS</b>	<b>54</b>
3.1	Nanopartículas livres de Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au . . . . .	54
3.2	Caracterização de nanopartículas de Ag-Au . . . . .	61
3.3	Heteroepitaxia de Pd sobre Ni(111), Pd sobre Cu(111), Cu sobre Pd(111) e Ni sobre Pd(111) . . . . .	66
3.3.1	Resultados Experimentais . . . . .	67
3.3.2	Procedimentos . . . . .	70
3.3.3	Resultados e Conclusões . . . . .	76
<b>4</b>	<b>Estudos por RGL</b>	<b>89</b>
4.1	Detalhes da metodologia . . . . .	90
4.1.1	O algoritmo <i>Basin-Hopping</i> . . . . .	90
4.1.2	As geometrias . . . . .	92
4.2	Resultados e discussão . . . . .	93
4.2.1	38 átomos . . . . .	93
4.2.2	60 átomos . . . . .	96
4.2.3	100 átomos . . . . .	99
4.3	Conclusões . . . . .	100
<b>5</b>	<b>Estudos por DFT</b>	<b>102</b>
5.1	A superfície limpa de Au(110) . . . . .	102
5.1.1	Detalhes do cálculo por DFT . . . . .	104
5.1.2	Resultados . . . . .	105
5.2	Sb sobre Au(110) . . . . .	108
5.3	Remoção de um átomo de Ga da superfície GaAs(111)c(2x2)-B . . . . .	110
5.3.1	Detalhes teóricos e resultados obtidos . . . . .	111
<b>Considerações finais</b>		<b>113</b>

# Lista de Figuras

—

- 1.1 Para um cristal de 4 átomos, 3 configurações são mostradas: em (a), o cristal está na sua configuração de equilíbrio, com energia igual a  $E_{(a)} = -\xi$ ; em (b), o cristal foi deformado, e sua energia aumentou, com  $-\xi \leq E_{(b)} \leq 0$ ; em (c), todos os átomos estão infinitamente afastados um do outro, não havendo interação entre eles ( $E_{(c)} = 0$ ). . . . . 5
- 1.2 4 categorias de defeitos estruturais são exemplificadas nas figuras acima: em (a), um átomo é retirado do cristal e levado ao infinito, formando uma vacância (ou buraco); em (b), o cristal é isotropicamente comprimido (e a simetria inicial é mantida); em (c), dois átomos são deslocados de suas posições ideais, formando um defeito de *natureza anisotrópica*; em (d), uma impureza (em cinza) é adicionada ao cristal. Num cristal real, todos estes defeitos podem coexistir. . . . . 6
- 1.3 Ilustração da parametrização feita na UBER. Em (a), a energia em função do parâmetro de rede para dois metais distintos é mostrada. Para a curva em vermelho, tem-se que o parâmetro de rede e a energia de coesão de equilíbrio ( $a_e$  e  $\xi$ ) são dados por 2 e -0,8, respectivamente, e 2,5 e -0,5 para a curva em preto. A parametrização da energia, dada pela equação 1.1 e ilustrado em (b), consiste em dividir as duas curvas  $E(a)$  pelo valor de  $\xi$  do respectivo cristal, fazendo com que o mínimo global das duas curvas se encontrem no mesmo ponto  $E^* = -1$ . Já a parametrização do parâmetro de rede, dada pela equação 1.2, se dá em dois passos, como ilustrado em (c) e (d). Primeiro, subtrai-se  $a_e$  do parâmetro de rede, o que faz com que o mínimo das duas curvas se encontre no ponto  $a^* = 0$ . Segundo, ajusta-se o valor de  $k$  da equação 1.2 para que a concavidade no novo mínimo global ( $a^*=0, E^*=-1$ ) seja 1 para ambas. . . . . 8

1.4	A UBER relaciona o comportamento da energia parametrizada $E^*$ em função do parâmetro de rede parametrizado $a^*$ para diversos sistemas. A energia de coesão de metais (a), energia de ligação atômica devida a quimissorção (b), a energia de adesão de cristais bimetálicos (c) e a energia de ligação (d) variam com o parâmetro de rede pela equação 1.4. As curvas não parametrizadas podem ser encontradas nos artigos de Ferrante <i>et. al.</i> (1979) e Rose <i>et. al.</i> (1983). Os pontos representam resultados experimentais. Todos os quatro gráficos foram retirados da literatura (Rose <i>et. al.</i> (1983)), onde maiores informações podem ser encontradas. . . . .	10
1.5	Para o átomo $i$ localizado numa rede cúbica simples, mostramos 3 situações : (1) o átomo em sua situação de volume ideal, de energia $-\xi_i$ e parâmetro de rede $a_e$ ; (2) o átomo em uma situação aleatória qualquer, de energia $E_{R,i}$ ; (3) o cristal equivalente de energia $E(a_i) = E(a_e + \Delta a) = E_{R,i}$ , associado ao átomo da situação (2). Na ECT, a energia de formação do defeito (2) é dado pela energia do átomo em (3) menos a energia em (1). . . . .	11
1.6	A energia do átomo $i$ no cristal (a), denominado de cristal real, é, de acordo com o método BFS, resultado da soma de duas contribuições representadas por dois cristais virtuais (b) e (c), como mostra a equação 1.11. O cristal virtual (b) simula todos os defeitos estruturais do cristal real, mas ignora defeitos químicos, ao considerar que todos os átomos vizinhos ao átomo $i$ são da mesma espécie atômica que ele. O cristal virtual (c) mantém a espécie atômica dos átomos vizinhos ao átomo $i$ , mas não possui os defeitos estruturais do cristal real. . . . .	15
1.7	O cálculo da energia do átomo $i$ neste cristal é dividido em duas contribuições diferentes, uma química e uma devido a defeitos estruturais, como apresentado na equação 1.12. Devido a ausência de um dos vizinhos no cristal real, precisamos adicionar o termo $\varepsilon_i^{Q0}$ , que representa a energia química de repouso (o cristal a direita dentro dos colchetes), para que a energia química total ( $\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q0}$ ) seja livre de qualquer dependência estrutural. . . . .	16
1.8	As figuras (a), (b) e (c) mostram a densidade de carga (escala logarítmica) e a função probabilidade $ \Psi ^2$ em função da distância $r$ entre dois átomos de Li, que vale 6Å, 2Å e 0.8Å respectivamente. Os orbitais 1s estão representados em verde e vermelho, e o orbital 2s em azul. . . . .	19



1.9	A energia dos dois orbitais de cada um dos dois átomos de Li ( $1s^2 2s^1$ ) é mostrada em função da distância $r$ entre eles. Para $r > 2\text{Å}$ , os orbitais $1s$ de cada átomo ( $1s^{Li-1}$ e $1s^{Li-2}$ ) são praticamente degenerados em energia e não interagem entre si. A medida que esta distância diminui há sobreposição das funções de onda de cada orbital e o nível de energia se divide em dois. Os orbitais $2s$ de cada átomo, por estarem parcialmente ocupado, não se divide em dois. A variação na energia devido a diferentes valores de spin foi desconsiderado desta análise. . . . .	19
1.10	Energia de coesão em função do número $N_d$ de elétrons da banda para todos os metais de transição. A linha representa uma média aritmética de todos os pontos com o mesmo valor de $N_d$ . Dados coletados da literatura (Kittel (2005)). . . . .	20
1.11	Densidade de estados em função da energia (em eV) para os estados $d$ (linha cheia, eixo $y$ a esquerda) e $s$ (linha pontilhada, eixo $y$ a direita) de um átomo de Cu no volume $fcc$ no equilíbrio. Dado que a configuração eletrônica do Cu é $3d^{10} 4s^1$ , a integral na energia ( $-10 < E < Ef$ ) das curvas $d$ e $s$ é igual a 10 e 1, respectivamente. . . . .	21
1.12	Ilustração da notação utilizada. Os índices em maiúsculo fazem referência aos núcleos (azul) e os minúsculos aos elétrons (vermelho). . . . .	25
1.13	Caso ilustrativo de três átomos de Li interagindo em um espaço unidimensional. Em (a), o potencial $V_{ext}^{Li}$ gerado pelos três íons de Li ( $Li^{+3}$ ) é mostrado. As densidades de carga $n(x)$ solução da equação de Schrödinger para o potencial $V_{ext}^{Li}$ do estado fundamental e de dois estados excitados estão representados, respectivamente, em (b), (c) e (d). . . . .	29
1.14	Caso ilustrativo da interação de dois elétrons no espaço. Cada elemento infinitesimal da carga de cada elétron $dQ_1$ e $dQ_2$ contribue em $dQ_1 dQ_2 / (r_1 - r_2)$ para a energia de interação, lembrando que $dQ = -en(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ . . . . .	32
1.15	Em (a), a variação da densidade ( $ \psi ^2$ ) em função da distância $r$ do centro de massa dos orbitais $1s$ de um átomo de hidrogênio (linha cheia) e de um átomo de cobre (linha pontilhada) estão ilustrados. Utilizando uma base de ondas planas para reproduzir estas curvas dentro de uma certa precisão, foram necessários um conjunto cinco vezes mais numeroso para descrever o orbital do cobre do que o do hidrogênio, como mostra a figura (b) onde a distribuição da amplitude <i>versus</i> a frequência de cada onda plana utilizada no ajuste é mostrada. . . . .	35

1.16	Os dois tipos de PP usados neste trabalho, um que conserva a norma (NCP, em vermelho) e outro ultra suave (USPP, em azul). Os raios de corte que determinam a partir de qual valor de $r$ a pseudofunção de onda será idêntica a função real são representados por $R_{NC}$ e $R_{US}$ .	37
2.1	Os gráficos mostram a energia de formação de $n_l$ camadas de um elemento X sobre uma superfície de um elemento Y na face (111), depositadas em modo pseudomórfico, em função da cobertura.	43
2.2	Para uma cobertura de $n_l$ camadas de Ni sobre a superfície de Pd(111) (crescimento pseudomórfico), o histograma mostra as relaxações das primeiras camadas em função da cobertura. Retângulos vazios (cheios) são resultados obtidos com BFS (DFT).	44
2.3	Para três sistemas, Cu sobre Pd(111) (da esquerda para a direita), Pd sobre Ni(111) e Pd sobre Cu(111) com crescimento pseudomórfico, os histogramas mostram as relaxações das primeiras camadas em função das coberturas. Retângulos preenchidos (vazios) são resultados obtidos com BFS (DFT).	44
2.4	Resultados experimentais (barras branca), por DFT-LDA (barra cinza) e por DFT-GGA (barra preta) para o parâmetro de rede (em Å), energia de coesão (em eV) e módulo de Bulk (GPa).	48
2.5	Curva de dispersão e densidade de fônons para um cristal de Ag perfeito. Comparado a resultados por espalhamento inelástico de nêutrons (Nicklow <i>et. al.</i> (1967)), desvios de até 5% são encontrados.	51
2.6	Calor específico em função da temperatura do cristal de Ag. A reta em destaque representa o limite de baixa temperatura, quando o calor específico pode ser representado por uma função do tipo $C_V \propto T^3$ .	51
3.1	Dois modelos diferentes das 3 geometrias consideradas: um icosaedro com 10 camadas é mostrado em (a); um octaedro (18,4) truncado de forma a eliminar os efeitos de ponta é representado em (b); um decaedro de Marks (6,4,4), que é caracterizado por três índices correspondentes a duas maneiras diferentes de otimizar sua energia, é mostrado em (c).	55

3.2	Varição da energia $\Delta$ com o número de átomos para os seis metais nobres estudados. Círculos, quadrados, estrelas e triângulos representam icosaedros, decaedros, octaedros e decaedros em forma de estrela, respectivamente. Dessas curvas, os valores de $N_{\Delta}^{Ih}$ , $N_{Ih \rightarrow Dh}$ e $N_{Ih \rightarrow Oct}$ puderam ser calculados para cada metal. . . . .	57
3.3	Histograma comparando os resultados deste trabalho com cálculos por Dinâmica Molecular encontrados na literatura(Baletto <i>et. al.</i> (2005)). Da esquerda pra direita estão os resultados de $N_{\Delta}^{Ih}$ , $N_{Ih \rightarrow Dh}$ e $N_{Ih \rightarrow Oct}$ previstos pela ECT(colunas pretas) e pela MD(colunas branco com listras). Nota-se que o comportamento qualitativo é o mesmo, mas quantitativamente todos os valores da ECT são maiores que os da MD. . . . .	58
3.4	Relaxação média (em %) entre a primeira e segunda camadas ( $\Delta d_{12}$ , quadrados) e segunda e terceira camadas ( $\Delta d_{23}$ , círculos) de NPs de Ni em porcentagem da distância de bulk. Para as 3 geometrias, octaedro(a), decaedro(b) e icosaedro(c), os valores de $\Delta d_{12}$ e $\Delta d_{23}$ estão próximos aos valores de $\Delta d_{12}$ e $\Delta d_{23}$ de uma superfície (111) infinita e perfeita, representados pela linha pontilhada. . . . .	59
3.5	Raio médio de uma NP dividido pelo parâmetro de rede de volume atômico para as geometrias mais estáveis (círculos cheios) em função do número de átomos da NP. A curva é descrita pela equação 3.1. . . . .	60

3.6	Estados intermediários de uma simulação de uma nanopartícula de $Au_{25}Ag_{75}$ com 2000 átomos inicialmente em formato aproximado de um cubo e com uma distribuição aleatória de Ag e Au. A simulação consiste em aquecer este sistema de 0K até 1200K em passos de 25K, permitindo que o sistema atinja uma configuração de equilíbrio em cada temperatura. A configuração inicial é mostrada na figura (a), onde a distância entre planos foi alongada para para facilitar a análise . Em (b), a configuração de equilíbrio para $T = 25K$ é mostrada onde pode ser visto um ordenamento $AuAg_3$ tipo $L_{12}$ no núcleo da nanopartícula, com uma forte tendência da prata a segregar para a superfície. Para uma $T = 600K$ , a figura (c) mostra o início de um facetamento na superfície, que pode ser visto com mais clareza na figura (d) para $T = 950K$ , juntamente com o aparecimento de vacâncias térmicas no núcleo. Figura (e) mostra a forma compacta da configuração representada em (d), e a figura (f) mostra a configuração de menor energia obtida executando uma simulação de Monte-Carlo que permitisse trocas entre quaisquer átomos da célula, não importando a distância entre eles, buscando portanto o mínimo global da energia. Átomos de prata e ouro são representados por esferas cinzas e brancas, respectivamente. . . . .	63
3.7	Energia de “strain” e química em função da temperatura para duas nanopartículas de AgAu de diferentes tamanhos. O comportamento de cada curva é quase independente do tamanho, exceto pela diferença em fase na temperatura e o comportamento da energia de “strain” em torno da temperatura de aparecimento de vacâncias térmicas. . . . .	65
3.8	Resultados de uma análise por RHEED da evolução do parâmetro de rede lateral $a_{  }$ em porcentagem do valor da diferença entre parâmetros de rede de volume de um cristal de Ni e Pd ( $\Delta a = (a_{  } - a_{Ni}) / (a_{Pd} - a_{Ni})$ ) em função da cobertura $n_l$ a duas temperaturas diferentes, 300°C e 660°C. . . . .	68
3.9	Resultados por RHEED da literatura (Siervo <i>et. al.</i> (2005)) para a evolução do parâmetro de rede lateral em função da cobertura para Cu sobre Pd(111)(a esquerda) e Pd sobre Cu(111)(a direita). Os dois resultados foram obtidos a temperatura ambiente e foram retirados da literatura (Paniago <i>et. al.</i> (2004); Siervo <i>et. al.</i> (2005)). . . . .	69

3.10	A figura mostra uma visão de cima de um filme (átomos em branco) sujeito a uma expansão lateral de 25% e depositado sobre um substrato (átomos em cinza) na face (111). Átomos pintados de preto mostram os sítios que mantém a mesma estrutura <i>fcc</i> em relação ao substrato, de forma que a região situada dentro do polígono passa a ser a célula unitária do sistema. . . . .	71
3.11	Corte lateral da estrutura mostrada na figura 3.10. A visão lateral da célula unitária em destaque nesta figura é composta por 5 átomos (em cinza) para cada camada do substrato, mais 4 átomos para cada camada do filme depositado (em branco). Esta relação vem da razão entre o parâmetro de rede lateral do filme depositado e do substrato, que neste caso vale $(1 + 0.25)a_{  }/a_{  } = 5/4$ . De maneira geral, a periodicidade, e com isso o tamanho da célula unitária, dependem diretamente da expansão lateral imposta ao filme depositado. . . . .	71
3.12	Para 2 monocamadas de Pd sobre uma superfície de Ni(111) e uma expansão lateral qualquer do filme de Pd, um corte lateral da célula unitária é mostrado. Átomos em preto são inativos, átomos rachurados são passivos e o restante ativos (veja o texto para definição de cada conceito). Para um caso geral com uma deposição de $n_l$ camadas, o número de camadas usadas na determinação da energia da superfície vale $n_l + 4$ . . . . .	73
3.13	Visão por cima de uma célula unitária (delimitada por duas linhas brancas) de uma camada de Pd depositada sobre Ni(111) com $\varepsilon = 0.10$ e $A_m = 0.80\text{\AA}^{-1}$ . A energia de cada átomo de Pd é mostrada em função de sua coordenada no plano <i>xy</i> . Duas regiões principais podem ser vistas: uma de alta energia onde os átomos estão em cima dos átomos da camada de baixo, e uma outra de menor energia numa simetria <i>hcp</i> em relação ao substrato. As duas manchas pretas apontadas por flechas pequenas mostram os átomos situados em sítios <i>fcc</i> . . . . .	74
3.14	Gráfico similar ao da figura 3.13, com o valor de $\Delta z_i$ (ver equação 3.2) no lugar da energia. . . . .	75
3.15	Na figura (a), a energia da superfície de $n_l$ camadas de Pd depositadas sobre Ni(111) para $1 \leq n_l \leq 4$ é mostrada em função da expansão lateral do filme $\varepsilon$ . A linha pontilhada mostra o valor do parâmetro de rede de equilíbrio de um cristal de Pd, $\approx 10.4\%$ maior que o valor do Ni. Na figura (b), o mesmo tipo de gráfico é mostrado só que para um intervalo menor para $\varepsilon(8\% \leq \varepsilon \leq 12\%)$ e para $n_l=2,4,6,8,10,12$ e 15. . . . .	77

3.16	Para Pd sobre Ni(111), $\varepsilon_{ideal}$ (associados ao mínimo de energia) em função da cobertura é mostrado para três temperaturas, 1, 100 e 200K. A linha pontilhada representa a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede entre Pd e Ni. . . . .	78
3.17	Energia em função da concentração de átomos de Pd( $x_d$ ) que difundem para a camada S2 de Ni(111) para $n_l = 1$ (a) e $n_l = 2$ (b). Em cada gráfico, dois valores de $\varepsilon$ (0% e 5%) são estudados. A barra de erro é avaliada calculando a diferença em energia da configuração menos energética encontrada (das 200 testadas) e a energia média. . . . .	80
3.18	A energia por área de $n_l$ camadas de Cu depositadas sobre um substrato de Pd(111) é mostrado em função da expansão lateral $-\varepsilon$ do filme depositado. Em (a), $1 \leq n_l \leq 5$ , e em (b) $n_l=5, 7, 10$ e $14$ . . . . .	81
3.19	Para a deposição de Cu sobre Pd(111), o gráfico mostra o deslocamento lateral $\varepsilon$ em função da cobertura $n_l$ para três temperaturas, 1, 100 e 200K. A linha pontilhada representa a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede entre Cu e Pd. . . . .	82
3.20	A energia por área de $n_l$ camadas de Ni depositadas sobre um substrato de Pd(111) é mostrado em função da expansão lateral $-\varepsilon$ do filme depositado. Em (a), $1 \leq n_l \leq 5$ , e em (b) $n_l=5, 7, 10$ e $14$ . . . . .	84
3.21	Para a deposição de Ni sobre Pd(111), o gráfico mostra o deslocamento lateral $\varepsilon$ em função da cobertura $n_l$ para três temperaturas, 1, 100 e 200K. A linha pontilhada representa a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede entre Ni e Pd. . . . .	84
3.22	No gráfico (a), mostra-se a energia por área para $1 \leq n_l \leq 4$ camadas de Pd depositadas sobre Cu(111). Em (b), mostra-se o deslocamento lateral $\varepsilon$ em função da cobertura $n_l$ para três temperaturas, 1, 100 e 200K. . . . .	86
3.23	Em (a), a variação da energia em função de $x_d$ é mostrado para $n_l = 1$ . O eixo y da esquerda (direita) corresponde a energia do caso $\varepsilon = 0$ ( $\varepsilon = 4\%$ ). Em (b), o mesmo gráfico é mostrado para $n_l = 2$ e $\varepsilon=0, 2, 4, 6$ e $8\%$ . . . . .	88

4.1	Esquema ilustrativo do algoritmo <i>Basin Hopping</i> utilizado neste trabalho. Em uma iteração, uma configuração num mínimo local(1) é perturbada de alguma forma(2) e uma relaxação local é aplicada de forma a levá-la para o mínimo local mais próximo(3). Aceita-se esta mudança dependendo da metodologia utilizada, que irá analisar a variação da energia $\Delta E = E_3 - E_1$ e também irá levar em conta um fator aleatório. . . . .	91
4.2	As diferentes geometrias obtidas para as NPs de Ag-Pd com 38 (parte superior), 60 (meio) e 100 (parte inferior) átomos. . . . .	94
4.3	O TO com o arranjo químico mais estável para duas composições, $\text{Ag}_{29}\text{Pd}_9$ (a esquerda) e $\text{Ag}_9\text{Pd}_{29}$ (a direita). Átomo de Pd estão pintados de branco e os de Ag de cinza. . . . .	97
5.1	A esquerda, a superfície de Au(110) não reconstruída é mostrada. A direita, pode-se ver a reconstrução 1x2 (também chamada de <i>missing row</i> ) observada experimentalmente. . . . .	103
5.2	Vista lateral da superfície reconstruída de Au(110)c2x2. As valor das relaxações dos átomos enumerados estão mostrados na tabela 5.2. . . . .	106
5.3	Os cinco modelos testados no estudo por LEED. A estrutura com melhor fator $R_p$ obtida foi a c2x2- <i>hollow</i> . Ao lado, uma vista lateral desta estrutura. O valor das relaxações dos átomos enumerados estão mostrados na tabela 5.4. . . . .	109
5.4	Para uma superfície reconstruída (2x2) de GaAs(111)B (átomos de Ga em preto e de As em cinza), mostramos em (a) uma visão lateral da célula unitária, e em (b) o gráfico com o resultado obtido por DFT da variação da energia da superfície com a distância do átomo de Ga removido. . . . .	112

# Lista de Tabelas

—

2.1	Valores experimentais para a energia de coesão ( $\xi$ ), parâmetro de rede ( $a_e$ ), módulo de Bulk (B) e energia de formação de uma vacância ( $E_f$ ) para seis metais nobres conforme Smith <i>et. al.</i> (1991), utilizados tanto na ECT quanto no GUPTA na determinação de seus parâmetros (Smith <i>et. al.</i> (1991); Paz-Borbón <i>et. al.</i> (2008a)). . . . .	39
2.2	Valor para a energia (em eV) de solução e parâmetros $\Delta$ do BFS (em parênteses e em $\text{Å}^{-1}$ ) para alguns compostos binários (Bozzolo <i>et. al.</i> (1992a,b)). . . . .	40
2.3	Novos parâmetros Ag-Au. $x_{Ag}$ e $x_{Au}$ representam a porcentagem de vizinhos de diferente espécie atômica. Resultados retirados da literatura (Bozzolo <i>et. al.</i> (2007)). . . . .	45
2.4	Energias de superfície $\gamma$ (em $\text{mJ/m}^2$ ) para as três superfícies de baixo índice de Miller de cristais puros de Ag e Pd. $\Delta E_{hcp-fcc}$ (em $\text{meV/atom}$ ) corresponde a diferença em energia das faces (111) com empilhamento terminado em simetria <i>fcc</i> e <i>hcp</i> . Os resultados do potencial original e do novo são comparados a valores obtidos por DFT e resultados experimentais (Dinsdale (1991)). . . . .	46
2.5	Novos parâmetros do potencial RGL conforme obtidos da nova reparametrização. . . . .	46
2.6	Energia (em eV) de uma impureza de Pd em um icosaedro de Ag com 3 camadas (55 átomos) em função da posição da impureza, que pode estar no centro, na segunda camada ou na superfície (vértice). Os resultados por DFT foram retirados da literatura (Kim <i>et. al.</i> (2007)).	47
2.7	Momento magnético por átomo de um cristal perfeito de Ni, Fe e Co a 0K. . . . .	49



2.8	Primeira, segunda e terceira energias de ionização. Cálculos realizados usando os mesmos PPs usados para gerar os dados da figura 2.4. Resultados experimentais retirados da página da web <i>www.webelements.com</i> . . . . .	50
2.9	Temperatura de Debye (em K) calculados usando curvas de dispersão e calor específico similares as curvas mostradas em 2.5 e 2.6. . . . .	52
3.1	Para cada valor da expansão até $\varepsilon = \pm 5\%$ , esta tabela mostra o número total de átomos na célula unitária em cada camada do filme depositado e em cada camada do substrato. . . . .	72
3.2	Para uma cobertura de 2ML e para $\varepsilon = 0$ , a tabela mostra a energia (em eV/Å <sup>2</sup> ) e as distâncias interplanares (em %) em função da porcentagem de Cu que difunde para o substrato de Pd( $x_d$ ). $x_{Cu}(L)$ é a porcentagem de Cu na camada $L$ . . . . .	83
3.3	Para uma cobertura de 2ML e para $\varepsilon = 0$ , a tabela mostra a energia (em eV/Å <sup>2</sup> ) e as distâncias interplanares em função da porcentagem de Ni que difunde para o substrato de Pd( $x_d$ ). $x_{Ni}(L)$ é a porcentagem de Ni na camada $L$ . . . . .	85
4.1	Para NPs de Ag-Pd com 38 átomos e composição $Ag_{19}Pd_{19}$ , a energia (em eV) das geometrias menos energéticas obtidas com o conjunto original (TO-O, Dh-Oa, Dh-Ob, lh-O, pc6-O) e novo (TO-Na, TO-Nb, Dh-N, Dh-N, lh-N, pc6-N) de parâmetros são comparados diretamente a cálculos por DFT realizados. Os índices "a" e "b" representam diferentes <i>homotops</i> . . . . .	95
4.2	Para estruturas com 38 átomos com composições $Ag_9Pd_{29}$ e $Ag_{29}Pd_9$ , a diferença em energia (em eV) com respeito ao mínimo global é mostrado para as geometrias mais estáveis encontradas com o novo conjunto de parâmetros. . . . .	96
4.3	Para NPs com 60 átomos e composições $Ag_{15}Pd_{45}$ , $Ag_{30}Pd_{30}$ e $Ag_{45}Pd_{15}$ , a diferença em energia (em eV) com respeito ao mínimo global é mostrado para as geometrias mais estáveis encontradas com o novo conjunto de parâmetros. . . . .	98
4.4	Para NPs com 100 átomos e composição $Ag_{50}Pd_{50}$ , a diferença em energia (em eV) com respeito ao mínimo global é mostrado para as geometrias mais estáveis encontradas com o novo conjunto de parâmetros. . . . .	100

4.5	Diferenças em energia entre diferentes <i>homotops</i> (NPs com mesma geometria mas arranjos químicos diferentes) a composição $\text{Ag}_{50}\text{Pd}_{50}$ . . . . .	100
5.1	Parâmetro de rede de equilíbrio( $a_e$ ), energia de coesão ( $\xi$ ) e módulo de Bulk(B) determinados por cada um dos 4 diferentes PPs usados neste trabalho. EC representa o tipo de <i>Exchange-correlation</i> usado e FR faz referência ao pseudopotencial completamente relativístico. . . . .	105
5.2	Relaxação de cada átomo (At) das seis primeiras camadas(C) da superfície de Au(110)(1x2) (ver figura 5.2 para uma ilustração da numeração utilizada e do registro). Todos os valores estão em Angstrom, lembrando que a distância interplanar de equilíbrio entre dois planos vizinhos no interior do Au(110) vale $d_{b-b} = 1,44\text{Å}$ . . . . .	106
5.3	Esta tabela mostra os resultados teóricos obtidos neste trabalho (negrito) e os encontrados na literatura. Todos os valores estão em angstroms. . . . .	107
5.4	Deslocamentos (em Å) de cada átomo inequivalente como mostrado na figura 5.3. Parâmetros $\delta Z$ negativos indicam contração e valores positivos expansão . . . . .	110
5.5	Energia de adesão (Nie <i>et. al.</i> (2006)) da estrutura c2x2-SbAu(110) com os átomos de Sb em sítios <i>hollow</i> e substitucionais avaliados com PPs LDA e GGA. . . . .	110

## Resumo

Superfícies e nanopartículas metálicas constituem um tópico de crescente interesse por apresentarem novas propriedades, devido ao pequeno tamanho e a interação entre o vácuo e os diferentes elementos químicos envolvidos. No estudo destas ligas, técnicas experimentais e teóricas tem sido largamente utilizadas na tentativa de determinar suas propriedades estruturais e físico-químicas. O foco deste trabalho consiste no estudo e na aplicação de três diferentes ferramentas teóricas (dois potenciais semi-empíricos e uma baseada na Teoria do Funcional da Densidade) na simulação de diversos sistemas, dentre eles a determinação estrutural de interfaces e a caracterização de nanopartículas bimetálicas. Os resultados encontrados foram comparados a dados experimentais e teóricos da literatura, e o bom acordo obtido mostrou que a metodologia utilizada foi bem sucedida em grande parte dos casos estudados. As divergências encontradas também se mostraram importantes durante o estudo, por determinarem a precisão e as limitações dos métodos teóricos utilizados.

## **Abstract**

Surfaces and metallic nanoparticles represent a topic of increasing interest for introducing new and unique properties, mostly due to their small size and the interaction between the vacuum and the different chemical species involved. In the study of these alloys, experimental and theoretical techniques have been largely used in the determination of their structural and physical-chemical properties. This work focuses on the study and application of three different theoretical tools (two of them based following a semi-empirical approach (BFS and the RGL potential) and the other one based on Density Functional Theory (DFT)) in the simulation of a diversity of systems, that includes the structural determination of interfaces and the characterization of bimetallic nanoparticles. The results found were compared with experimental and theoretical data from the literature, and the good agreement obtained showed that the used methodology was appropriate in most cases, and even the divergences were found to be important for the determination of its accuracy and limitations.

# Introdução

---

O estudo das propriedades de superfícies sólidas é uma área da ciência que descreve a interação entre diferentes interfaces, compostas por uma estrutura cristalina, um gás ou até mesmo o vácuo. Geralmente, a superfície é descrita pelas primeiras camadas que estão em contato direto com o vácuo, cuja estrutura pode ou não diferir da estrutura de equilíbrio do volume do cristal. Dentro desta área, há inúmeras aplicações acadêmicas e industriais, que vão desde a determinação exata das relaxações interplanares, a determinação de maneiras de se proteger uma placa metálica de oxidação ou a descrição da interface metálica entre transistores em um processador. De uma maneira similar, nanopartículas (NPs) também apresentam faces interagindo com o vácuo ou com outras estruturas, mas devido ao seu tamanho finito em cada uma das três dimensões (não maior que  $\approx 100\text{nm}$ ) elas representam um sistema intermediário entre o cristal e os átomos/moléculas completamente isolados. Devido a alta razão área da superfície/volume, são geralmente muito reativas e catalíticas, tendo muitas aplicações em potencial em diversas áreas como a medicina e biofísica (Yacamán *et al.* (2001)).

Muitas técnicas experimentais têm sido usadas na caracterização das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de superfícies e nanopartículas, como difração de elétrons de baixa energia (*Low Energy Electron Diffraction*, LEED), difração de elétrons de alta energia (*Reflection high energy electron diffraction*, RHEED), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS), microscopia de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy*, STM) e eletrônica (*Tunneling Electron Microscopy*, TEM), dentre outras. Com o objetivo de auxiliar estas técnicas, uma nova metodologia emergiu e ganhou força nestas últimas décadas, a simulação computacional. As técnicas de simulação tem como objetivo inicial reproduzir os resultados experimentais, proporcionando um modelo teórico que ajude a interpretá-los/suportá-los. Mas mais importante que a reprodução dos resultados experimentais, uma simulação deve ser capaz de extrapolar as condições de um determinado experimento, prevendo as consequências de alguma

mudança no contexto do experimento e também sugerindo maneiras de otimizá-lo.

Os métodos teóricos de simulação utilizados neste trabalho pertencem a dois distintos grupos: os por primeiros princípios (ou *ab initio*) e os semi-empíricos. Em ambos, o problema tratado, pelo fato de ser impossível de ser resolvido por qualquer método analítico conhecido hoje, é simplificado através de determinadas aproximações. Os métodos por primeiros princípios consistem, numa análise inicial, em resolver a equação de Schrödinger completa do sistema, determinando sua função de onda e por consequência todas as suas propriedades. Mas devido ao fato de soluções exatas da equação de Schrödinger existirem apenas para sistemas muito simples, com um pequeno número de partículas interagentes, simplificações são geralmente feitas, e a maneira como é feita tal simplificação diferencia cada método *ab initio* existente hoje. Métodos por primeiros princípios estão entre os mais precisos e são úteis para determinar uma vasta gama de propriedades. Entretanto, são ferramentas muito exigentes tanto em tempo necessário para execução como em poder computacional, e conseguem, dependendo da ferramenta utilizada, tratar sistemas de no máximo algumas centenas de átomos. Nos casos em que o tamanho de um sistema é um fator essencial na determinação de suas propriedades (Baletto *et. al.* (2005)), outras simplificações precisam ser adotadas. Os métodos semi-empíricos introduzem um outro conceito, o de parâmetros ajustáveis. Antes de se resolver um problema, determina-se o valor de um conjunto de parâmetros ajustáveis utilizando resultados experimentais ou mesmo com cálculos por primeiros princípios. Estes parâmetros geralmente representam características essenciais do sistema, como a distância entre átomos no equilíbrio, a energia de coesão do cristal, etc... A aproximação está, portanto, em simplificar o estudo ao utilizar dados previamente determinados por outras técnicas sabidamente mais precisas. Apesar das diferenças dos métodos semi-empíricos e por primeiros princípios, ambos recorrem a aproximações que substituem o problema real por um outro mais simples de se resolver, na expectativa de que as propriedades físicas e químicas do sistema estudado não tenham se perdido ou modificado neste processo.

Esta tese foca na aplicação de métodos semi-empíricos e por primeiros princípios na caracterização estrutural de superfícies sólidas e nanopartículas. Os critérios de escolha dos métodos teóricos utilizados foram: facilidade de implementação e/ou disponibilidade; precisão na determinação das propriedades estruturais de ligas, principalmente envolvendo metais nobres; custo computacional acessível ao laboratório de Física de Superfícies da Universidade Federal de Minas Gerais, onde praticamente todos os cálculos apresentados neste trabalho foram realizados.

De forma a corresponder a estas exigências, os seguintes métodos teóricos foram utilizados nos seguintes sistemas e com as seguintes limitações: um método semi-

empírico criado por Bozzolo, Ferrante e Smith(BFS) no estudo de nanopartículas e superfícies metálicas com um número de átomos variando de 10 a 200000; o potencial de interação baseado na aproximação de segundo momento de *Tight Binding* como proposto por Rosato, Guillopé e Legrand(RGL), no estudo de nanopartículas livres de até 5000 átomos; a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) aplicada em sistemas com até 1000 elétrons, como forma de validação do BFS e do RGL e como ferramenta principal no estudo de sistemas menores.

Esta tese foi dividida da seguinte forma. No capítulo 1, as técnicas de simulação utilizadas são apresentadas e explicadas. A precisão e as limitações de cada técnica são discutidas no capítulo 2, juntamente com a validação dos dois métodos semi-empíricos, RGL e BFS. No capítulo 3, o BFS é aplicado na determinação das propriedades estruturais de nanopartículas puras de Ni, Cu, Pd Ag, Pt e Au de até 5nm de diâmetro, no estudo dos processos determinantes no crescimento de nanopartículas de AgAu e na caracterização do crescimento heteroepitaxial de Pd, Cu e Ni sobre as superfícies limpas de Cu(111), Ni(111) e Pd(111). No capítulo 4, o potencial RGL é aplicado no estudo das propriedades estruturais de NPs de Ag-Pd livres. No capítulo 5, três outros sistemas são estudados exclusivamente com DFT: a superfície reconstruída de Au(110)(c2x2); a deposição de antimônio sobre Au(110) e a energia de remoção de um átomo de Ga da superfície de GaAs(111)B com uma reconstrução 2x2. Por último, as conclusões e as perspectivas são apresentadas.

# Capítulo 1

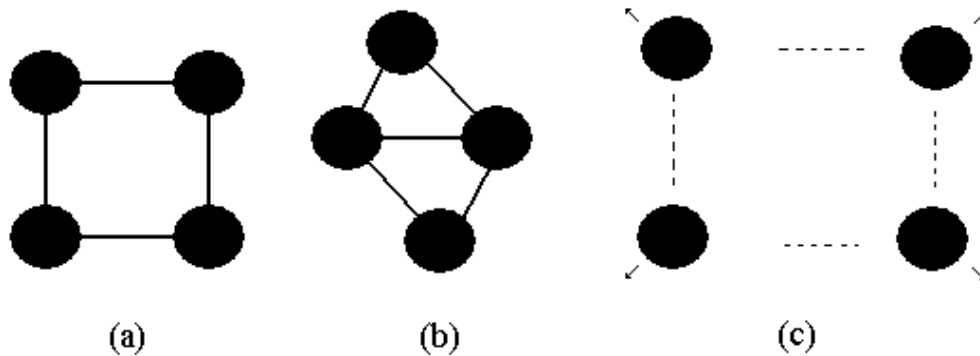
---

## Métodos teóricos

Imaginemos uma ferramenta teórica ideal e universal. Dentre suas características, ela tem que, primeiramente, ser aplicável a qualquer sistema. Segundo, ela deve possuir uma precisão infinita, ou melhor, ela deve ser tão precisa quanto se deseja. E por último ela deve ter um baixo custo computacional. A busca por esta ferramenta ideal levou ao surgimento de inúmeros métodos de simulação existentes hoje, cada um com suas especificidades, vantagens e desvantagens. De uma forma geral, quanto mais preciso o método utilizado, maior o custo computacional exigido por ele. Portanto, na escolha de uma ferramenta teórica, deve-se levar em conta se sua precisão é adequada e suficiente para o sistema em questão e se há poder computacional necessário para a sua aplicação.

Esta tese foca no estudo das propriedades estruturais de nanopartículas(NPs) e superfícies metálicas, especialmente de metais nobres. De uma forma geral, para se determinar apenas as propriedades estruturais destes sistemas, um grande número de átomos é utilizado e, ao mesmo tempo, uma descrição exata da estrutura eletrônica não se faz necessária. Portanto, dado as propriedades e os sistemas de interesse, as ferramentas teóricas utilizadas durante todo este trabalho foram: o método semi-empírico criado por Bozzolo, Ferrante e Smith(BFS), baseado na Teoria do Cristal Equivalente (ECT) e na Relação Universal da Energia de Ligação (UBER); o potencial de interação semi-empírico baseado na aproximação de segundo momento de *Tight Binding* como proposto por Rosato, Guillopé e Legrand(RGL); a Teoria do





**Figura 1.1:** Para um cristal de 4 átomos, 3 configurações são mostradas: em (a), o cristal está na sua configuração de equilíbrio, com energia igual a  $E_{(a)} = -\xi$ ; em (b), o cristal foi deformado, e sua energia aumentou, com  $-\xi \leq E_{(b)} \leq 0$ ; em (c), todos os átomos estão infinitamente afastados um do outro, não havendo interação entre eles ( $E_{(c)} = 0$ ).

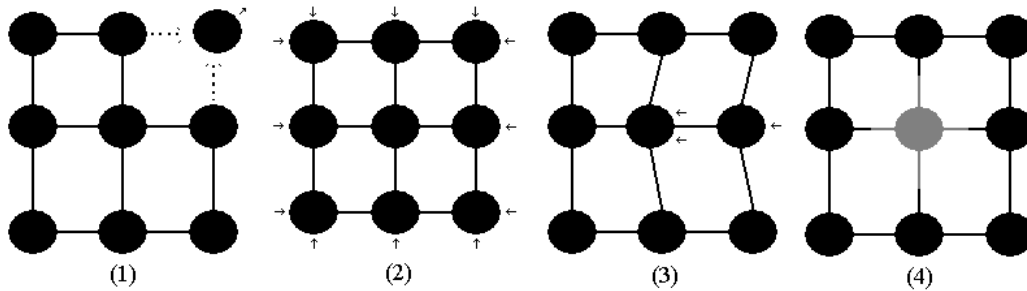
Funcional da Densidade (DFT) como proposto por Kohn e Sham. Os dois métodos semi-empíricos são capazes de lidar com sistemas com milhares de átomos, mas se limitam a proporcionar apenas a energia de um cristal. Já a DFT, proporciona uma descrição mais detalhada, o que inclui, além da energia, a estrutura eletrônica do estado fundamental. No entanto, ela exige um poder e tempo computacional muito maior, o que torna a sua aplicação inviável dependendo do sistema tratado. Neste capítulo, estes métodos são brevemente apresentados e os detalhes da implementação de cada um deles são mencionados.

## 1.1 O método BFS

A energia de coesão de um sólido é definida como sendo a energia necessária para desmontá-lo em suas partes constituintes (Ashcroft *et. al.* (1976)). A energia de coesão varia com a distância entre os átomos do sólido (parâmetro de rede), e atinge um mínimo para um determinado valor deste parâmetro. O valor da energia que correspondente a este mínimo é denominado energia de coesão de equilíbrio  $-\xi$ , e o valor do parâmetro de rede é denominado parâmetro de rede de equilíbrio  $a_e$ .

Consideraremos que a energia quando os átomos estão infinitamente distantes um do outro é zero. A figura 1.1 mostra 3 diferentes configurações para um cristal de 4 átomos. Os limites da energia estão na figura 1.1a ( $E = -\xi$ ) e na figura 1.1c ( $E = 0$ ); na figura 1.1b, temos uma configuração qualquer, de energia  $E$ , com  $-\xi < E < 0$ .

Defeitos de natureza diferentes podem provocar um mesmo aumento de energia,



**Figura 1.2:** 4 categorias de defeitos estruturais são exemplificadas nas figuras acima: em (a), um átomo é retirado do cristal e levado ao infinito, formando uma vacância (ou buraco); em (b), o cristal é isotropicamente comprimido (e a simetria inicial é mantida); em (c), dois átomos são deslocados de suas posições ideais, formando um defeito de *natureza anisotrópica*; em (d), uma impureza (em cinza) é adicionada ao cristal. Num cristal real, todos estes defeitos podem coexistir.

i.e., um valor de energia  $E$  não está relacionado a um defeito específico. De fato, um cristal com uma certa energia pode estar em infinitas configurações diferentes. Portanto, é conveniente separar os possíveis defeitos que podem ocorrer em um sólido em 4 categorias, como ilustrado na figura 1.2:

1. Remoção de um ou mais átomos, ou adição de um átomo em uma posição entre sítios de um sólido (fig. 1.2a);
2. Compressão ou expansão isotrópica de todo o sólido (fig. 1.2b);
3. Distorção da posição de equilíbrio de um ou mais átomos (fig. 1.2c);
4. Substituição de um dos átomos do sólido por uma impureza, i.e., um átomo de espécie atômica diferente (fig. 1.2d).

O método BFS é um método que proporciona a energia de formação de defeitos, ou melhor, a energia necessária para se retirar um cristal de sua configuração de equilíbrio e colocá-lo em uma outra qualquer. As 4 categorias de defeitos mencionadas acima são tratados separadamente: para as 3 primeiras (denominados defeitos estruturais), o BFS se baseia na teoria do cristal equivalente (ECT), uma teoria que trata de defeitos em cristais sem impurezas; para a última categoria (denominada defeito químico), o BFS faz uma adaptação da ECT, como será explicado adiante. No tratamento de defeitos estruturais, a ECT se baseia em uma relação universal introduzida em 1983 chamada *Universal Binding Energy Relation* (Relação universal da Energia de Ligação) (Rose *et. al.* (1983)), que é apresentada em seguida.

### 1.1.1 Relação Universal da Energia de Ligação

A idéia central da UBER consiste em formular uma parametrização geral da energia e do parâmetro de rede para que uma única curva possa descrever a variação da energia de qualquer cristal sob efeito de expansão ou compressão isotrópica. A figura 1.3 ilustra a idéia central deste procedimento. O gráfico 1.3a mostra a variação da energia de dois cristais distintos (em vermelho e em preto) quando o parâmetro de rede destes muda. Seguindo três procedimentos simples, que consistem em igualar o mínimo global das duas curvas e igualar a concavidade delas neste ponto de mínimo (como representado nas figuras 1.3b, 1.3c e 1.3d), as curvas em vermelho e preto originalmente distintas passam a coincidir em torno do mínimo de energia por um grande intervalo de energia e distância.

Matematicamente, a energia de um cristal  $E(a)$ , que é função de seu parâmetro de rede  $a$ , é parametrizada por

$$E^*(a^*) = E(a)/\xi, \quad (1.1)$$

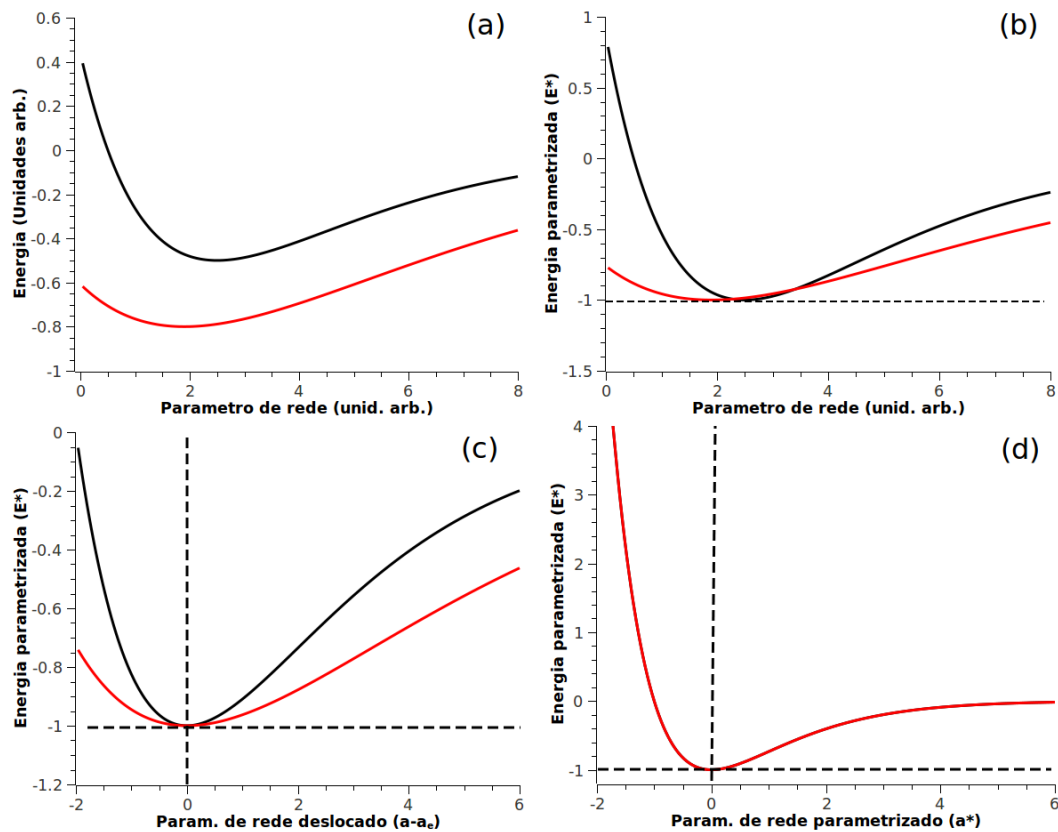
onde  $\xi$  é a energia de coesão do cristal, e  $a^*$  o parâmetro de rede parametrizado.  $a^*$  é dado por:

$$a^* = \frac{a - a_e}{k}, \quad (1.2)$$

sendo  $a_e$  o parâmetro de rede do cristal no equilíbrio e  $k$  a constante a ser determinada. A parametrização de  $E$ , assim escolhida, resulta num mesmo valor no mínimo de energia  $a^* = 0$  para todas as curvas. A constante  $k$  é escolhida, por conveniência, para que a concavidade de todas as curvas neste ponto de equilíbrio seja a mesma, i.e.:

$$\left(\frac{d^2 E^*}{da^{*2}}\right)_{a^*=0} = 1. \quad (1.3)$$

Usando a condição 1.3, obtêm-se o valor da constante  $k$  que é uma função da compressibilidade do sólido, refletindo portanto o comportamento do cristal quando uma pressão sobre ele é exercida. Com a energia e o parâmetro de rede parametrizados desta forma, a curva que descreve a variação da energia de um composto sob expansão/compressão isotrópica está representada no gráfico da figura 1.4a. Neste mesmo gráfico, resultados experimentais obtidos para alguns metais são mostrados. A boa concordância entre teoria/experimento fez da Relação Universal da Energia de Ligação uma ferramenta teórica importante na simulação computacional de



**Figura 1.3:** Ilustração da parametrização feita na UBER. Em (a), a energia em função do parâmetro de rede para dois metais distintos é mostrada. Para a curva em vermelho, tem-se que o parâmetro de rede e a energia de coesão de equilíbrio ( $a_e$  e  $\xi$ ) são dados por 2 e -0,8, respectivamente, e 2,5 e -0,5 para a curva em preto. A parametrização da energia, dada pela equação 1.1 e ilustrado em (b), consiste em dividir as duas curvas  $E(a)$  pelo valor de  $\xi$  do respectivo cristal, fazendo com que o mínimo global das duas curvas se encontrem no mesmo ponto  $E^* = -1$ . Já a parametrização do parâmetro de rede, dada pela equação 1.2, se dá em dois passos, como ilustrado em (c) e (d). Primeiro, subtrai-se  $a_e$  do parâmetro de rede, o que faz com que o mínimo das duas curvas se encontre no ponto  $a^* = 0$ . Segundo, ajusta-se o valor de  $k$  da equação 1.2 para que a concavidade no novo mínimo global ( $a^*=0, E^*=-1$ ) seja 1 para ambas.

defeitos em cristais, sendo usada por métodos muito conhecidos como o Embedded-Atom-Method (Foiles S. M. *et. al.* (1986)).

A curva da figura 1.4a pode ser descrita por uma simples função analítica da forma:

$$E^*(a^*) = -(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (1.4)$$

onde  $a^*$  é dado pela equação 1.2. A equação 1.4 resume a idéia central da UBER, em explicitando que a variação da energia em função da pressão aplicada sobre qualquer metal é dada por uma única equação.

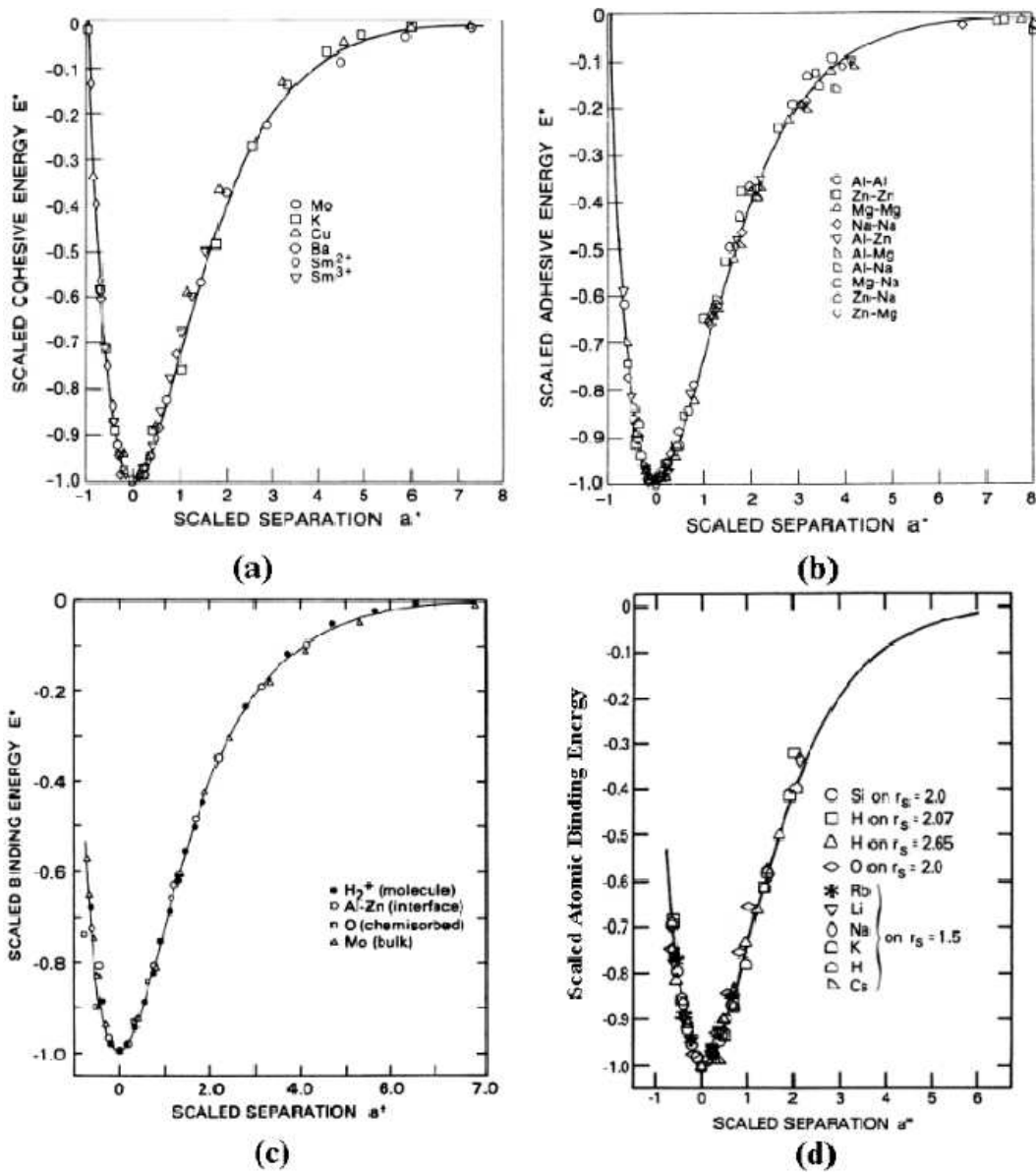
A UBER, utilizando formas similares de parametrização, também reproduz a energia de ligação atômica devido à quimissorção, a energia de adesão de cristais bimetálicos e a energia de ligação de vários sistemas, como apresentado nas figuras 1.4b, 1.4c e 1.4d, respectivamente. É importante ter em mente que a precisão dos resultados da ECT (e do BFS conseqüentemente) está intimamente relacionada a validade da UBER.

### 1.1.2 Teoria do Cristal Equivalente

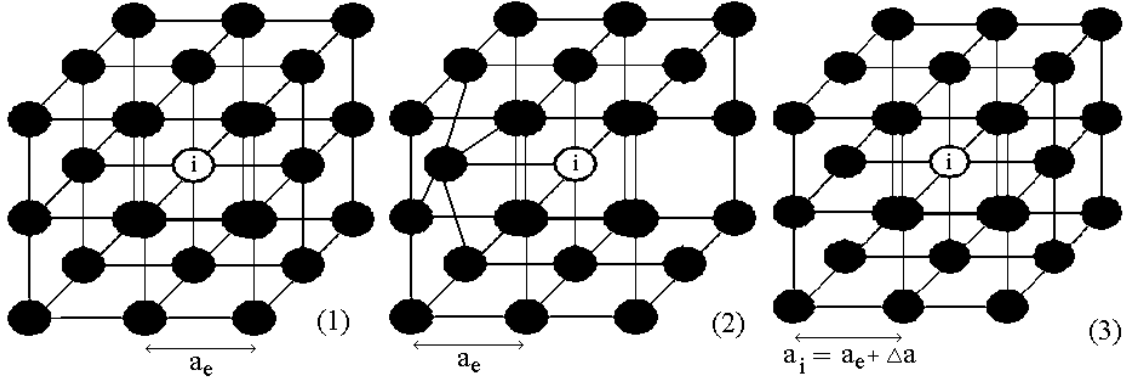
A Teoria do Cristal Equivalente é uma ferramenta que proporciona uma maneira rápida de determinar a energia necessária para se criar um defeito local em um cristal metálico quimicamente puro. A idéia central do método consiste em comparar a energia necessária para se criar um defeito estrutural qualquer com a quantidade de energia necessária para expandir ou contrair isotropicamente este mesmo cristal. A este cristal expandido (contraído), dá-se o nome de cristal equivalente. Portanto, na ECT, queremos saber quanto um cristal perfeito tem que ser expandido(contraído) para que sua energia se iguale a energia do cristal defeituoso de interesse.

Como quase sempre queremos tratar de pequenos defeitos em cristais muito grandes (comparados à extensão do defeito), o cálculo da energia de um cristal na ECT é feito somando-se a contribuição de cada átomo do cristal. Ilustrativamente, temos que  $E = \sum_1^{N_{at}} \varepsilon_i$ , sendo  $N_{at}$  o número de átomos do cristal e  $\varepsilon_i$  a energia do átomo  $i$ . Portanto, na prática, associa-se a cada átomo um cristal equivalente com um parâmetro de rede  $a_i$ , a ser determinado. Quanto mais distante o átomo está de sua configuração de volume de equilíbrio, maior a diferença do valor do parâmetro de rede do cristal equivalente  $a_i$  em relação a  $a_e$ .

A energia de formação de um defeito  $\Delta H_v$  é dada pela soma das diferenças da energia de cada átomo do cristal real em relação a energia de coesão de equilíbrio por átomo  $-\xi_i$  (ver figura 1.5). Desta forma:



**Figura 1.4:** A UBER relaciona o comportamento da energia parametrizada  $E^*$  em função do parâmetro de rede parametrizado  $a^*$  para diversos sistemas. A energia de coesão de metais (a), energia de ligação atômica devida a quimissorção (b), a energia de adesão de cristais bimetalícos (c) e a energia de ligação (d) variam com o parâmetro de rede pela equação 1.4. As curvas não parametrizadas podem ser encontradas nos artigos de Ferrante *et. al.* (1979) e Rose *et. al.* (1983). Os pontos representam resultados experimentais. Todos os quatro gráficos foram retirados da literatura (Rose *et. al.* (1983)), onde maiores informações podem ser encontradas.



**Figura 1.5:** Para o átomo  $i$  localizado numa rede cúbica simples, mostramos 3 situações : (1) o átomo em sua situação de volume ideal, de energia  $-\xi_i$  e parâmetro de rede  $a_e$ ; (2) o átomo em uma situação aleatória qualquer, de energia  $E_{R,i}$ ; (3) o cristal equivalente de energia  $E(a_i) = E(a_e + \Delta a) = E_{R,i}$ , associado ao átomo da situação (2). Na ECT, a energia de formação do defeito (2) é dado pela energia do átomo em (3) menos a energia em (1).

$$\Delta H_v = \sum_{i=1}^{N_{at}} (\varepsilon_i + \xi_i) = \sum_{i=1}^{N_{at}} (E(a_i) + \xi_i) , \quad (1.5)$$

Se  $E(a_i)$  representa a energia de um cristal isotropicamente comprimido ou expandido, podemos usar a Relação universal da energia de ligação descrita previamente para determinar sua energia. Desta forma, reescrevemos a equação acima usando a relação 1.4, de forma que:

$$\Delta H_v = \sum_{i=1}^{N_{at}} \xi_i [1 - (1 + a_i^*) e^{-a_i^*}] , \quad (1.6)$$

lembrando que  $a_i^*$  é o parâmetro de rede parametrizado do cristal equivalente. Até agora nenhuma aproximação foi feita. De fato, sempre existirá um valor de  $a_i$  que fará com que a segunda igualdade na equação 1.5 seja verdadeira. A aproximação está em tentar achar este valor.

Atualmente, existem variações da ECT (Ferrante *et. al.* (2004)) que se diferenciam em como escrever a densidade eletrônica de um determinado átomo e em quantos e quais parâmetros ajustáveis utilizar. Apresentaremos aqui o formalismo original da ECT (Smith *et. al.* (1988)), que é o mais simples e o mais utilizado até hoje. Escrevendo então a densidade eletrônica  $\rho_i(r_{ij})$  como função do parâmetro de interação eletrônica entre dois átomos  $\alpha$ , temos que:

$$\rho_i(r_{ij}) = A \sum_j^{N_i+M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i+S(r_{ij}))r_{ij}}, \quad (1.7)$$

sendo  $p$  dado por  $p = 2n - 2$  ( $n$  é o número quântico principal),  $r_{ij}$  a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $N_i$  e  $M_i$  o número de primeiros e segundos vizinhos do átomo  $i$ , respectivamente, e  $S(r_{ij})$  uma função de blindagem.  $S(r_{ij})$  representa o decréscimo na magnitude da interação entre segundos vizinhos devido a presença dos primeiros vizinhos, e é dado por:

$$\begin{aligned} S(r_{ij}) &= 0, \text{ para } 1^{\text{os}} \text{ vizinhos,} \\ S(r_{ij}) &= \frac{1}{\lambda_i}, \text{ para } 2^{\text{os}} \text{ vizinhos,} \end{aligned} \quad (1.8)$$

sendo  $\lambda$  outro parâmetro a ser ajustado.

Igualando a densidade eletrônica do cristal real com a do cristal equivalente, e usando a equação 1.7, chegamos a uma equação para o cálculo da distância entre primeiros vizinhos  $R_i$  e segundos vizinhos  $cR_i = a(i)$  (o valor de  $c$  depende da estrutura, valendo  $\sqrt{2}$  para estruturas com simetria fcc por exemplo) do cristal equivalente do átomo  $i$ :

$$\begin{aligned} \rho_i^{\text{equiv.}}(r_{ij}) &= \rho_i^{\text{real}}(r_{ij}) \\ N_i R_i^{p_i} e^{-\alpha_i R_i} + M_i (cR_i)^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i})cR_i} &= \sum_j r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij}))r_{ij}}. \end{aligned} \quad (1.9)$$

O lado esquerdo da equação 1.9 representa o cristal equivalente e o lado direito o cristal real. A soma do termo da direita abrange todos os vizinhos dentro de uma esfera de raio  $r_{lim}$ . O valor de  $r_{lim}$  é escolhido de forma que se o átomo tem  $n$  primeiros vizinhos e  $m$  segundos vizinhos no cristal,  $r_{lim}$  será grande o bastante para que estes  $(n+m)$  vizinhos estejam contidos na esfera escolhida. É importante notar aqui que o mesmo formalismo e as mesmas aproximações foram utilizadas para derivar cada lado da equação acima, e portanto elas podem ser diretamente comparadas: o valor isolado do lado esquerdo ou direito da equação 1.9 não tem significado físico nenhum.

O lado direito pode ser interpretado como uma medida de defeito: quando o cristal real é livre de defeitos, o lado direito tem um valor positivo não nulo dado por  $\sum_j r_e^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_e))r_e} = L_D$ . Caso o cristal real tenha um defeito, o valor do lado direito da equação é maior ou menor que  $L_D$ , dependendo se o defeito implica num



ganho de vizinhos ou na perda de vizinhos, respectivamente. Uma vez obtido o valor de  $R(i)$ , ao se resolver a equação 1.9 usa-se a UBER para parametrizar o parâmetro de rede (eq. 1.2) para, em seguida, determinar a energia do defeito  $\Delta H_v$  através das equações 1.4 e 1.5.

Quando a isotropia do cristal for quebrada por uma compressão de um ou mais átomos em um cristal, um termo adicional,  $\Delta H_{Rel}$ , deve ser considerado. Sua existência é justificada pela seguinte razão. Como mostra a equação 1.4, para  $a^* < 0$  (quando a distância entre primeiros vizinhos é menor que a distância de equilíbrio), a energia cresce exponencialmente. O termo de volume faz uma média das distâncias de todos os átomos vizinhos, . Desta forma, ela subestima o acréscimo na energia de um átomo quando existe compressão de alguns de seus vizinhos e expansão dos vizinhos restantes.

De forma a corrigir esta inconsistência, determina-se  $\Delta H_{Rel}$  da seguinte forma. Sendo  $N_i$  o número de primeiros vizinhos do átomo  $i$ , constrói-se  $N_i$  cristais equivalentes de parâmetro de rede  $a_{ij}^*$  associados a cada primeiro vizinho  $j$ . Desta forma, sendo a função degrau

$$\begin{aligned}\Theta_{ij} &= 1, \text{ se } a_{ij}^* \leq 0 \\ &= 0, \text{ se } a_{ij}^* > 0 ,\end{aligned}$$

e  $a_{ij}^* = \frac{(r_{ij} - R_e)}{k_i}$ ,  $\Delta H_{rel}$  é dada por:

$$\Delta H_{rel} = \xi_i \sum_{i=1}^{Nat} \sum_{j=1}^{N_i} \frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}} [1 - (1 + a_{ij}^*)e^{-a_{ij}^*}] , \quad (1.10)$$

sendo  $L_{ij}$  o número de vizinhos de  $i$  ou  $j$ , qual for menor. Devido a presença da função degrau  $\Theta_{ij}$ , apenas para compressões ( $a_{ij}^* \leq 0$ ) a energia  $\Delta H_{rel}$  é maior que zero. Para esses casos, a equação 1.10 mede o efeito da compressão diretamente pela Relação Universal da Energia de Ligação. Como esta relação se aplica a todos os átomos vizinhos, temos que adicionar o termo  $L_{ij}$  para isolar o efeito da compressão de apenas um dos átomos.

Em síntese, a energia de formação de um defeito  $\Delta H$  é dada pela soma  $\Delta H_v + \Delta H_{Rel}$ , com este segundo termo sendo diferente do zero quando o defeito no cristal quebra sua isotropia. Os diversos trabalhos já publicados sobre a ECT mostram que suas previsões geralmente apresentam um desvio de até 15% comparado a cálculos feitos por DFT, desde que seja aplicada em metais com simetria *bcc* ou *fcc* e cujo o defeito, ou perturbação da situação de equilíbrio do átomo, não seja grande. Como exemplo de um defeito incorretamente descrito pela ECT, quando um átomo perde

mais que 65% de seus vizinhos, como um átomo na superfície (110) de um metal *fcc*, este desvio pode chegar a 50% (Ferrante *et. al.* (2004)).

### 1.1.3 O BFS

Da mesma forma que na ECT, a energia de formação de uma liga  $\Delta H$  de  $N_{at}$  átomos é calculada somando-se a contribuição de cada átomo do sólido. Sendo um átomo  $i$  em um cristal, sua energia é definida como uma soma de duas contribuições diferentes: uma devido a efeitos estruturais (ou geométricos), chamada de energia de *strain*, ou  $e_s$ ; outra devido a efeitos químicos (interação entre átomos de espécie atômica diferente), chamada de energia química, ou  $e_q$ . Desta forma, a equação 1.6 pode ser reescrita na forma:

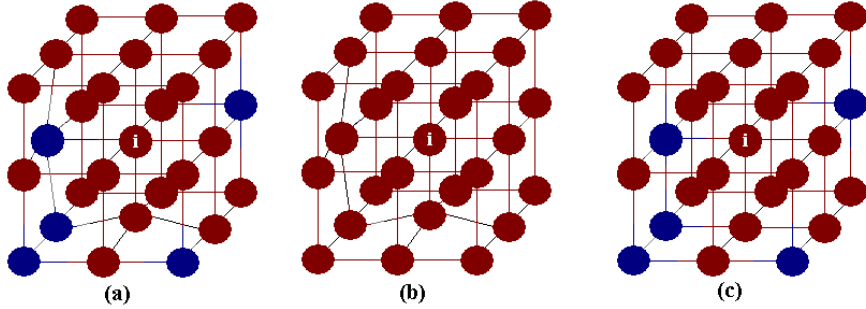
$$\Delta H = e_s + ge_q = \sum_1^{N_{at}} [\varepsilon_i^S + g_i \varepsilon_i^Q] . \quad (1.11)$$

onde  $g_i$  é a função de acoplamento do átomo  $i$  e  $\varepsilon_i^S(\varepsilon_i^Q)$  as contribuições de cada átomo do cristal para a energia de *strain* (química). A função de acoplamento é responsável por acoplar as energias de *strain* e química, como será explicado mais a frente.

A figura 1.6 ilustra a divisão das contribuições das energias de *strain* e química para um determinado átomo  $i$ . Em (a), o átomo está em sua configuração real, com defeitos estruturais e químicos. Em (b), temos um cristal virtual que simula todos os defeitos estruturais de (a), mas considera que a espécie atômica de todos os átomos do cristal é idêntica à do átomo  $i$ : despreza, portanto, defeitos químicos. Em (c), a espécie atômica de todos os átomos é mantida, mas todos são obrigados a ocupar sítios ideais que ocupariam caso o cristal estivesse em sua configuração de equilíbrio.

No cálculo da energia química, consideramos apenas defeitos devido a presença de átomos vizinhos de espécie atômica diferente. Defeitos estruturais são desconsiderados ao impormos que o cristal está em sua configuração geométrica ideal, de equilíbrio. Dessa forma, eliminamos quaisquer defeitos anisotrópicos que existam no sólido real. Mas defeitos de superfície e átomos entre sítios não são eliminados, pois um átomo sem um vizinho num cristal real continua sem o mesmo vizinho no cristal que não deveria ter defeitos estruturais. A solução é subtrair a contribuição deste excesso (ou falta) de átomos vizinhos, contribuição esta denominada de energia química de repouso  $\varepsilon_i^{Q0}$ .

Desta forma, redefini-se a energia química da seguinte forma:



**Figura 1.6:** A energia do átomo  $i$  no cristal (a), denominado de cristal real, é, de acordo com o método BFS, resultado da soma de duas contribuições representadas por dois cristais virtuais (b) e (c), como mostra a equação 1.11. O cristal virtual (b) simula todos os defeitos estruturais do cristal real, mas ignora defeitos químicos, ao considerar que todos os átomos vizinhos ao átomo  $i$  são da mesma espécie atômica que ele. O cristal virtual (c) mantém a espécie atômica dos átomos vizinhos ao átomo  $i$ , mas não possui os defeitos estruturais do cristal real.

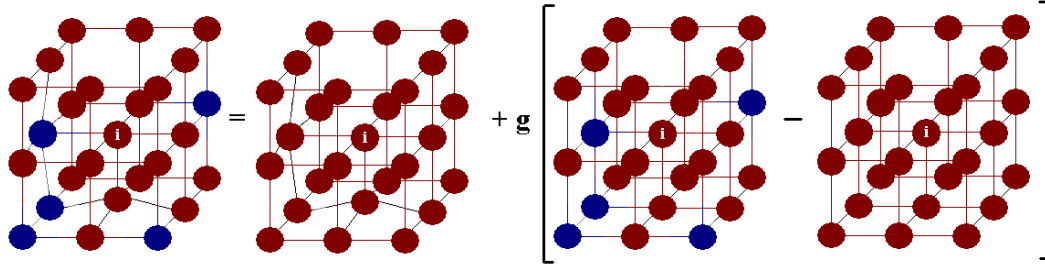
$$\Delta H = e_s + ge_q = \sum_1^{Nat} [\varepsilon_i^S + g_i(\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q0})] , \quad (1.12)$$

A figura 1.7 mostra a nova maneira de interpretarmos as duas diferentes contribuições no cálculo da energia de um átomo num sólido. A presença da energia química de repouso é necessária toda vez que existirem átomos intersticiais ou buracos num cristal, como no cristal da figura 1.7.

O método BFS se resume a esta divisão da energia em duas contribuições e, a partir de agora, podemos usar qualquer teoria para avaliar a energia de *strain* e química do cristal. Mas, pela maneira como foi construído o método, a teoria mais adequada a esta tarefa é a teoria do cristal equivalente.

No cálculo da energia de *strain*, a espécie atômica dos átomos vizinhos é substituída pela mesma espécie atômica do átomo que queremos calcular a energia. Logo, a ECT se aplica diretamente, sem qualquer modificação. A energia de formação  $e_s$  é dada simplesmente pela soma das duas contribuições, volumétrica (eq. 1.6) e de relaxação (eq. 1.10), de forma que  $e_s = \Delta H_v + \Delta H_{rel}$ .

No cálculo da energia química de um átomo, consideramos que seus átomos vizinhos se localizam nos sítios do cristal ideal do átomo  $i$ , mudando apenas a identidade química destes átomos vizinhos. Na ECT, o parâmetro que representa a interação da função de onda de dois átomos é o  $\alpha$  e é este parâmetro que será modificado para representar a interação entre átomos de duas espécies atômicas diferentes. Se um átomo de tipo atômico A e parâmetro de interação  $\alpha_A$  interaje



**Figura 1.7:** O cálculo da energia do átomo  $i$  neste cristal é dividido em duas contribuições diferentes, uma química e uma devido a defeitos estruturais, como apresentado na equação 1.12. Devido a ausência de um dos vizinhos no cristal real, precisamos adicionar o termo  $\varepsilon_i^{Q0}$ , que representa a energia química de repouso (o cristal a direita dentro dos colchetes), para que a energia química total ( $\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q0}$ ) seja livre de qualquer dependência estrutural.

com um ou mais átomos de tipo B, o novo valor de interação elétrica  $\alpha_i$  vale:

$$\alpha_i \rightarrow \alpha_A + \Delta_{BA} \quad . \quad (1.13)$$

$\Delta_{BA}$ , portanto, representa o parâmetro de interação entre os átomos do tipo A e B. Para o caso oposto, trocando B por A, o parâmetro de interação  $\alpha_i$  do átomo  $i$  de espécie B vale  $\alpha_i \rightarrow \alpha_B + \Delta_{AB}$ . Usando o valor experimental da energia de solução no limite de diluição de A em B ( $E_{AB}$ ) e de B em A ( $E_{BA}$ ) ou calculando teoricamente estes valores, determinam-se os valores de  $\Delta_{AB}$  e  $\Delta_{BA}$  (Negreiros *et. al.* (2004)).

Portanto, no cálculo de  $e_c$ , a equação a ser utilizada no lugar da equação 1.9 é:

$$N_i R_{q,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{q,i}} + M_i (c R_{q,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) c R_{q,i}} = \sum_{j=1}^{N_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + \Delta_{ji} + S(r_{ij})) r_{ij}} \quad . \quad (1.14)$$

Uma vez determinado  $R_{q,i}$ , segue-se o procedimento tradicional da ECT na determinação de  $\Delta H_v = e_c$ . Vale notar que o termo  $\Delta H_{rel}$  é nulo no cálculo da energia química devido ao fato da estrutura ser livre de defeitos anisotrópicos.

Por último, a função de acoplamento 1.12 deve ser definida. Como há diversas maneiras de se acoplar a energia de *strain* com a química, utilizamos neste trabalho a maneira escolhida pelos autores do método BFS (Bozzolo *et. al.* (1998)), dada pela equação :

$$g_i(a_{s,i}^*) = e^{-a_{s,i}^*} \quad , \quad (1.15)$$

sendo  $a_{s,i}^*$  o parâmetro de rede parametrizado do cristal equivalente ao defeito estrutural do cristal. Desta forma, a função de acoplamento reproduz o comportamento assintótico da energia química, relevante quando os dois átomos em questão estão pertos um do outro e irrelevante se a distância entre eles é grande.

Com o problema e as equações fundamentais definidas, uma etapa adicional ainda resta antes de se aplicar o método: a determinação dos parâmetros ajustáveis. No capítulo 2, continuaremos esta discussão e apresentaremos os parâmetros BFS utilizados neste trabalho.

### 1.1.4 Sobre a ferramenta utilizada

Um programa seguindo a metodologia do método BFS foi criado no laboratório de física de superfícies do ICEX-UFMG. O programa foi escrito em C e o método numérico usado para avaliar as equações não-lineares foi o método de Brent (Press *et. al.* (1992)), por ter se mostrado rápido e preciso no cálculo da raiz destas equações. O método já foi utilizado no estudo de diversos sistemas (Bozzolo (2001)), e não possui limitações, em princípio, relacionadas ao tamanho/forma/tipo de estrutura que se queira analisar.

Em julho de 2007, recebemos no laboratório de Física de Superfícies da Universidade Federal de Minas Gerais a visita do doutor G. Bozzolo, um dos criadores do método BFS. Durante esta visita, além do trabalho realizado em conjunto (Negreiros *et. al.* (2007b)), o software *Computational and Design of Material Alloys* desenvolvido por ele foi compartilhado com nosso grupo de pesquisa. Além de possuir um grande banco de dados contendo diversas possíveis combinações de elementos da tabela periódica, o programa oferece uma interface gráfica muito didática. No entanto, ele apresenta algumas limitações com relação ao tamanho e o tipo de estrutura que se deseja estudar, sendo utilizado, portanto, juntamente com o programa escrito por nós.

## 1.2 O potencial RGL

Em 1989, Rosato, Guillopé e Legrand (RGL) propuseram um potencial simples e eficaz baseado na aproximação de segundo momento do modelo de *Tight Binding* (SMA-TB) para descrever a energia de interação de metais de transição (Rosato *et. al.* (1989); Gupta (1981); Cleri *et. al.* (1993)). Faremos aqui uma pequena introdução ao modelo de Tight Binding, para então mostrar as aproximações feitas para se derivar o potencial e as equações que são de fato utilizadas em sua aplicação.

### 1.2.1 O método *Tight Binding*

Consideremos o caso de dois átomos de Li infinitamente afastados um do outro e livres de quaisquer interações externas. Desconsiderando a diferença em energia de elétrons com spin opostos e dado que a estrutura eletrônica de um átomo isolado de Li é  $1s^2 2s^1$ , i.e., um orbital<sup>1</sup> completo interno e um incompleto mais externo, a estrutura de bandas deste sistema é representada por quatro bandas, duas 1s degeneradas e mais duas 2s parcialmente ocupadas e também degeneradas. A medida que estes átomos se aproximam (distância  $r \approx 4\text{Å}$ ), os níveis mais externos 2s de cada átomo interagem entre si, como pode ser visto nas figuras 1.8 e 1.9. Nesta interação, a energia de cada banda 2s degenerada reduz, redução esta correspondente a gradual mudança dos dois orbitais parcialmente ocupados para um completamente ocupado. Para valores de  $r$  ainda menores, a maior interação dos níveis internos implica no desdobramento das duas bandas 1s de cada átomo, dado que os 4 elétrons não podem ocupar mais um mesmo orbital e os núcleos estão próximos demais para permitir a existência de dois orbitais idênticos centrados em cada um deles. Durante todo o intervalo, uma análise da densidade eletrônica (figura 1.8) revela que a densidade total do sistema pode muito bem ser aproximada pela soma das densidades dos átomos isolados, para todo o intervalo analisado.

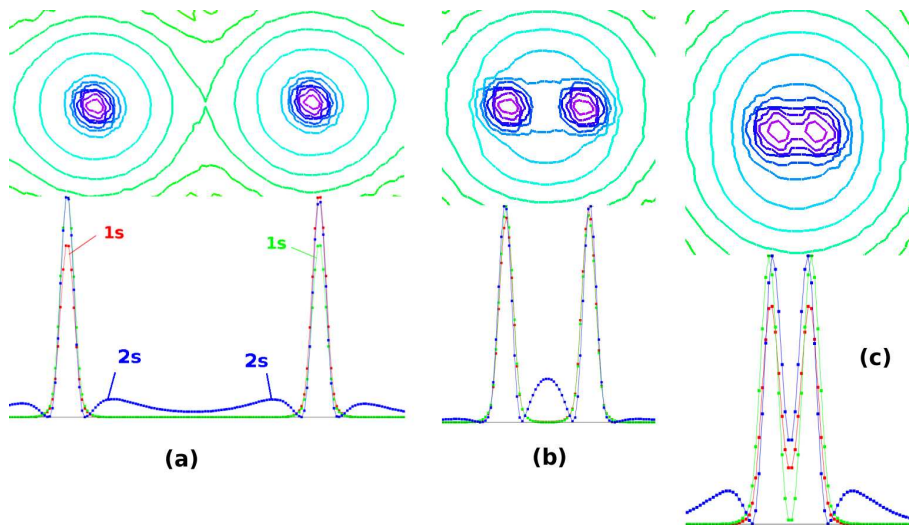
O método de *Tight Binding* consiste em descrever a função de onda de um átomo em qualquer configuração como uma combinação linear de seus orbitais atômicos. Assim, para o caso anterior dos dois átomos de Li, a função de onda em um ponto  $r$  qualquer do espaço é descrita por uma base de apenas 2 diferentes orbitais, 1s e 2s, centrados em cada átomo. A aproximação de *Tight Binding* é válida desde que as ligações químicas formadas por cada átomo do sistema não afetem de maneira significativa a forma do orbital dos elétrons de valência, dado que os elétrons internos não participam geralmente das ligações. De uma maneira geral, isto ocorre nos cristais de gases inertes, nas estruturas do tipo diamante e nas bandas  $d$  dos metais de transição (Kittel (2005)). Mostraremos em seguida como esta aproximação pode ser utilizada na determinação da energia de metais de transição.

### 1.2.2 A aproximação e as equações

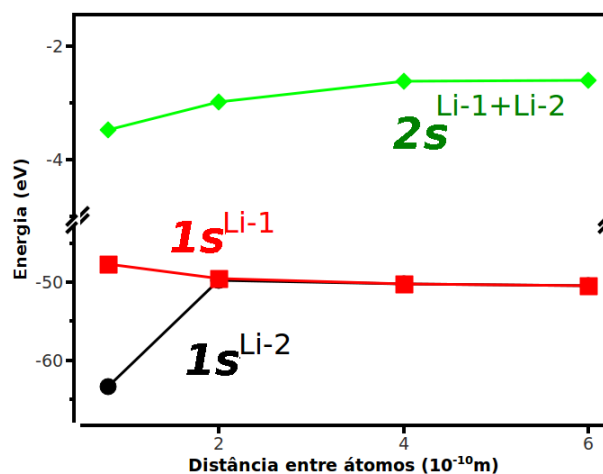
Sabe-se, empiricamente, que a variação da energia de coesão de um metal de transição  $\xi$  em função do número de elétrons  $N_d$  na banda  $d$  apresenta um comportamento aproximadamente parabólico para os metais de transição, como mostra a figura 1.10.

---

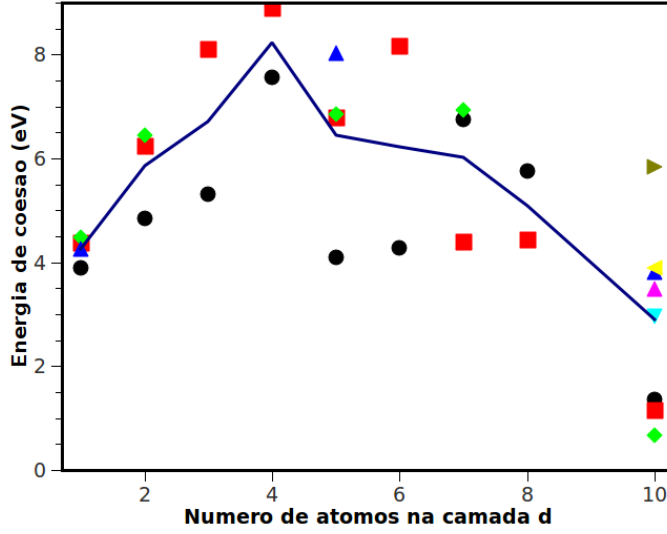
<sup>1</sup>Um orbital é definido como a função de onda solução da equação de Schrödinger de um elétron. Cada orbital pode ter 0, 1 ou 2 elétrons com spin opostos



**Figura 1.8:** As figuras (a), (b) e (c) mostram a densidade de carga (escala logarítmica) e a função probabilidade  $|\Psi|^2$  em função da distância  $r$  entre dois átomos de Li, que vale  $6\text{Å}$ ,  $2\text{Å}$  e  $0.8\text{Å}$  respectivamente. Os orbitais  $1s$  estão representados em verde e vermelho, e o orbital  $2s$  em azul.



**Figura 1.9:** A energia dos dois orbitais de cada um dos dois átomos de Li ( $1s^2 2s^1$ ) é mostrada em função da distância  $r$  entre eles. Para  $r > 2\text{Å}$ , os orbitais  $1s$  de cada átomo ( $1s^{\text{Li-1}}$  e  $1s^{\text{Li-2}}$ ) são praticamente degenerados em energia e não interagem entre si. A medida que esta distância diminui há sobreposição das funções de onda de cada orbital e o nível de energia se divide em dois. Os orbitais  $2s$  de cada átomo, por estarem parcialmente ocupado, não se divide em dois. A variação na energia devido a diferentes valores de spin foi desconsiderado desta análise.



**Figura 1.10:** Energia de coesão em função do número  $N_d$  de elétrons da banda para todos os metais de transição. A linha representa uma média aritmética de todos os pontos com o mesmo valor de  $N_d$ . Dados coletados da literatura (Kittel (2005)).

Baseando-se nesta curva, J. Friedel (Friedel (1969)) propôs uma interpretação alternativa para simplificar o cálculo da energia da banda  $d$ , a mais importante a ser considerada na interação entre metais.

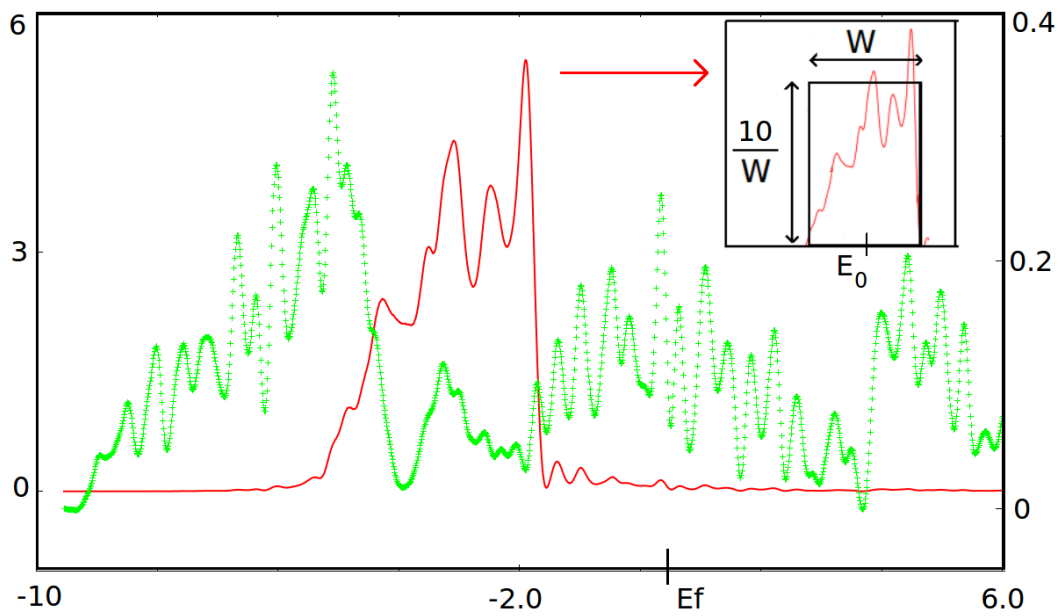
Dado que a extensão radial da banda  $d$  é sempre muito menor que a  $s$  (ver figura 1.11 para um exemplo), uma boa aproximação para a curva da densidade de estados  $n(E)$  de um orbital  $d$  cheio pode ser obtida com uma seção retangular de largura  $W$  e altura  $10/W$  centrada no centro de gravidade da banda  $E_0$  (ver figura 1.11). Desta forma, tomando como 0 o valor de  $E_0$ , temos que, para o caso geral de uma banda com  $N_d$  elétrons, sua energia  $E_b$  vale

$$E_b = \int_{-W/2}^{W(N_d-5)/10} n(E) E dE = \frac{10}{W} \int_{-W/2}^{W(N_d-5)/10} E dE = \frac{W}{20} (-N_d^2 + 10N_d) . \quad (1.16)$$

A largura  $W$  pode ser determinada considerando a aproximação de *Tight Binding*, i.e., expandindo a função de onda total do sistema em uma base assumidamente completa formada de orbitais locais ortonormais atômicos  $|\alpha\rangle$ , de forma que

$$n(E) = \sum_{\alpha} |\langle \alpha | \alpha \rangle|^2 \delta(E - E_{\alpha}) .$$





**Figura 1.11:** Densidade de estados em função da energia (em eV) para os estados  $d$  (linha cheia, eixo  $y$  a esquerda) e  $s$  (linha pontilhada, eixo  $y$  a direita) de um átomo de Cu no volume  $fcc$  no equilíbrio. Dado que a configuração eletrônica do Cu é  $3d^{10}4s^1$ , a integral na energia ( $-10 < E < E_f$ ) das curvas  $d$  e  $s$  é igual a 10 e 1, respectivamente.

Como estamos interessados por enquanto apenas no papel das bandas  $d$  nas ligações entre metais de transição,  $\alpha$  é representado pelos 5 orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$ . Em vez de trabalharmos com a densidade  $n(E)$  de estados, uma função complexa e com diversos mínimos e máximos (vide figura 1.11), é conveniente definir o momento da densidade de determinada ordem. A idéia está em expandir a densidade  $n(E)$  em  $p$  funções simples, cada uma representando um aspecto especial da curva  $n(E)$ . Quanto mais complexa esta curva, maior o número de funções necessárias para descrevê-la. O  $p$ -ésimo momento  $\mu_{p,i}$  relativo a um átomo  $i$  qualquer é definido como

$$\mu_p = \int n(E)E^p dE = \sum_{\alpha} \langle \alpha | H^p | \alpha \rangle ,$$

Para  $p=1$  o momento de primeira ordem  $\mu_1$  vale  $E_0$ , o centro de gravidade da curva. Para  $p=2$ , o momento de segunda ordem  $\mu_2$  é proporcional ao quadrado da largura da banda  $d$ , de forma que

$$\mu_2 = \int_{-W/2}^{W(N_d-5)/10} n(E)E^2 dE = \frac{5W^2}{12} \left( 1 + \frac{(N_d-5)^3}{125} \right) \approx \frac{5W^2}{12} , \quad (1.17)$$

pois o termo dependente de  $N_d$  varia de -1 a 1, tendo valor médio 0. Uma forma alternativa de se avaliar o momento de um cristal é considerando o momento  $\mu_{2i}$  de cada átomo  $i$ . Um átomo num cristal cujos primeiros vizinhos  $j$  estão a uma distância  $R_j$  dele possui um momento de segunda ordem  $\mu_{2i}$  dado por:

$$\mu_{2i} = \sum_{\alpha} \sum_j \langle i, \alpha | H^2 | j, \alpha \rangle = \sum_{\alpha} \sum_j \langle i, \alpha | H | j, \alpha \rangle^2 = 5 \sum_j \beta^2(R_j) , \quad (1.18)$$

contando a interação entre os 5 orbitais de cada átomo e sendo  $\beta$  o parâmetro de interação médio da interação  $d-d$  de orbitais vizinhos. Substituindo o valor de  $W$  da equação 1.17 em 1.16 e usando o resultado 1.18, obtemos finalmente que

$$E_{bi} = \frac{-N_d^2 + 10N_d}{20} \sqrt{\frac{12\mu_{2i}}{5}} = A \left( \sum_j \beta^2(R_j) \right)^{1/2} , \quad (1.19)$$

com  $A = \sqrt{12}(-N_d^2 + 10N_d)/20$ . Considerando que a intensidade da interação  $\beta(R_j)$  varia exponencialmente com a distância interatômica  $R_j$ , a energia total de um cristal pode ser escrita como

$$E_b = \sum_i E_{bi} A \beta_0 \left( \sum_j e^{-2q(R_j - R_0)} \right)^{1/2}, \quad (1.20)$$

sendo  $R_0$  o parâmetro de rede de equilíbrio de volume. Na forma em que se apresenta, o termo  $E_b$ , também chamado de contribuição de muitos corpos, representa a energia total de um cristal proveniente apenas da interação de seus orbitais  $d$ . Em metais de transição a contribuição dos orbitais  $d$  é, de fato, a mais importante a ser considerada, mas também é importante levar em conta a contribuição da hibridização dos orbitais  $s - d$ . Dado que este termo pode representar um acréscimo considerável de complexidade, assume-se que ele contribue de maneira similar aos orbitais  $d - d$ , requerendo então apenas um pequeno reajuste nos parâmetros  $A$  e  $q$  da equação 1.20.

Por último, dado que a contribuição de muitos corpos  $E_b$  aumenta a medida que  $R_j$  diminua, um termo de repulsão de curto alcance precisa ser adicionado para levar em conta a repulsão iônica entre átomos vizinhos com distâncias menores à de equilíbrio, assim como foi necessário para a ECT. O termo de repulsão mais comumente utilizado é dado por

$$E_{bsr} = B \sum_j e^{-p(R_j - R_0)}, \quad (1.21)$$

sendo  $B$  e  $p$  parâmetros ajustáveis.

### 1.2.3 Resumo e comentários

A forma das equações utilizadas na aplicação do potencial RGL é ligeiramente diferente das equações 1.20 e 1.21 apresentadas na última seção no que diz respeito à nomenclatura. Utilizando a nomenclatura mais atual, a energia potencial  $V$  de um sistema composto de  $N$  átomos é dada por

$$V = \sum_i^N [V^r(i) + V^m(i)], \quad (1.22)$$

onde  $V^r(i)$  ( $V^m(i)$ ) representa a contribuição repulsiva (de muitos corpos).  $V^r(i)$  e  $V^m(i)$  são dados como

$$V^r(i) = \sum_{i \neq j}^N A(a, b) e^{-p(a, b)(r_{ij}/r_0(a, b) - 1)},$$

$$V^m(i) = \left[ \sum_{i \neq j}^N \xi^2(a, b) e^{-2q(a, b)(r_{ij}/r_0(a, b)-1)} \right]^{1/2},$$

onde  $a(b)$  são índices que representam a espécie atômica do átomo  $i$  ( $j$ ),  $r_{ij}$  é a distância entre esses átomos e  $\xi$ ,  $q$ ,  $p$ ,  $A$  e  $r_0(a, b)$  são os parâmetros ajustáveis. Os parâmetros  $A$  e  $p$  do termo repulsivo estão relacionados à magnitude da repulsão entre átomos vizinhos e a como ela varia com a distância entre eles, respectivamente. Paralelamente,  $\xi$  e  $q$  do termo de muitos corpos estão relacionados à magnitude da interação (energia de coesão) entre átomos vizinhos e sua variação com a distância. Por último, o parâmetro  $r_0(a, b)$  representa a distância de equilíbrio entre primeiros vizinhos em uma liga formada dos elementos  $a$  e  $b$ : no caso de  $a$  e  $b$  serem iguais, i.e., representarem o mesmo elemento,  $r_0(a, b) = r_0(a, a)$  está relacionada ao parâmetro de rede de volume do elemento A; no caso contrário, este valor é dado por  $r_0(a, b) = \frac{r_0(a, a) + r_0(b, b)}{2} = r_0(b, a)$ .

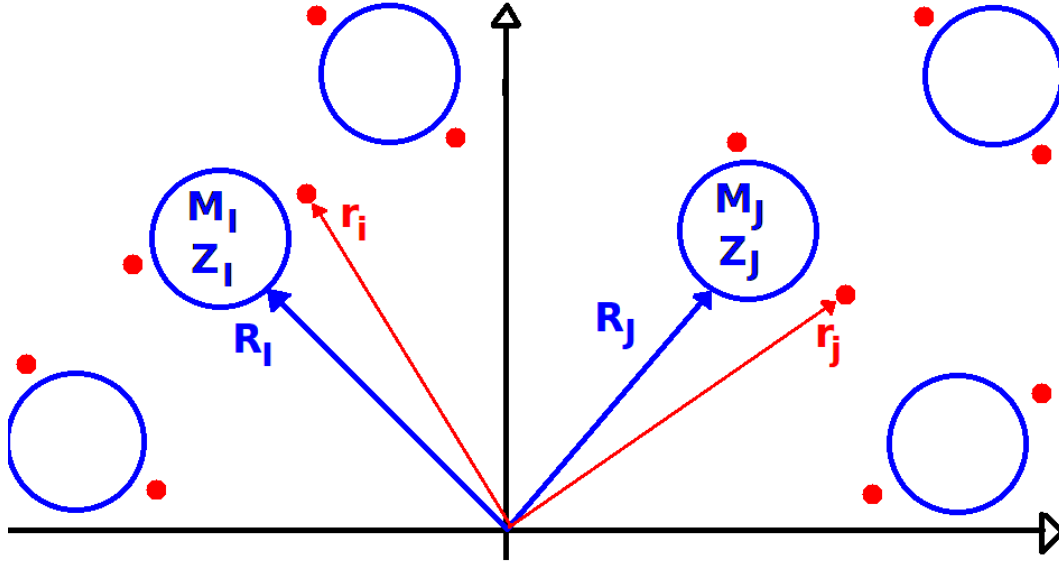
Assim como ocorre para o método BFS, a determinação dos parâmetros ajustáveis pode ser feita de várias formas, e a precisão do potencial está intimamente relacionada a este processo. No capítulo 2 os parâmetros utilizados para o par Ag-Pd são apresentados e discutidos. No capítulo 4 eles serão usados no estudo de nanopartículas de Ag-Pd.

### 1.2.4 Sobre a ferramenta utilizada

Para a realização dos cálculos usando o potencial RGL, dois programas foram utilizados. O primeiro foi desenvolvido pelo grupo de A. Fortunelli no *Istituto per i processi chimico-fisici*-CNR em Pisa e o segundo foi desenvolvido pelo grupo de R. Ferrando no *Dipartimento di Fisica Università di Genova*, ambos na Itália. Este último é um programa mais recente, é mais rápido e possui mais recursos. Contudo a simplicidade do primeiro permite mudanças em sua estrutura com uma facilidade consideravelmente maior, sendo ainda muito utilizado. Ambos foram aplicados nos resultados apresentados no capítulo 4.

## 1.3 A DFT

No laboratório de Física de Superfícies da UFMG, é comum lidarmos com superfícies reconstruídas de ligas metálicas, que requerem células unitárias contendo entre 10 e 100 átomos, cada um com 20 a 80 elétrons. Ao mesmo tempo, a simulação destes sistemas não pode requerer máquinas com centenas de processadores, e também não



**Figura 1.12:** Ilustração da notação utilizada. Os índices em maiúsculo fazem referência aos núcleos (azul) e os minúsculos aos elétrons (vermelho).

pode levar mais de alguns poucos meses para ser realizada. O método teórico que é mais adequado para cumprir tais exigências é, na opinião do autor desta tese, a DFT, apresentando um ótimo equilíbrio entre precisão, poder computacional necessário para sua aplicação e tempo computacional exigido. Nesta seção as aproximações que levam à formulação da DFT serão brevemente apresentadas, junto com a ferramenta computacional utilizada nos cálculos apresentados ao longo da tese.

### 1.3.1 O problema a ser resolvido

Considerando a equação de Schrödinger independente do tempo, o hamiltoniano de um sistema com  $N$  núcleos de massa  $M_I$  e carga  $+Ze$  e  $n_{el}$  elétrons de massa  $m_e$  e carga  $-e$  (como ilustrado na figura 1.12) é dado por

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{n_{el}} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_I^N \frac{\nabla_I^2}{M_I} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_I^N \sum_i^{n_{el}} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{n_{el}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (1.23)$$

Da esquerda para a direita, os dois primeiros termos representam as energias cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente. O terceiro termo representa a energia

potencial de interação entre núcleos diferentes. O quarto termo é energia potencial de atração entre cada núcleo e cada elétron do sistema. O último representa a repulsão Coulombiana entre os elétrons.

De todos os termos da equação 1.23, o último termo é o que torna impossível a solução analítica de um problema com um número expressivo de elétrons. Independente do método por primeiros princípios que se utilize ou a aproximação que se faça, o objetivo central de todos eles é simplificar o cálculo da correlação eletrônica a ponto de torná-lo factível e significativamente rápido, mantendo ao mesmo tempo a precisão e as propriedades físicas principais do sistema. Em particular, a DFT consiste em substituir o problema de muitos corpos representado pela equação 1.23 por um problema auxiliar de partículas independentes. Para isso, conta com aproximações e se baseia em alguns teoremas, como apresentado em seguida.

### 1.3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

Na aproximação de Born-Oppenheimer considera-se que a posição dos núcleos não são variáveis, mas sim parâmetros do problema. Desta forma, o núcleo é estático comparado à dinâmica eletrônica, e o hamiltoniano da equação 1.23 pode ser separado em duas contribuições, uma nuclear e outra eletrônica. Rigorosamente falando, a validade da aproximação de Born-Oppenheimer está ligada a não sobreposição das superfícies de energia  $E(\mathbf{R})$  dos estados eletrônicos solução da equação de Schrödinger, superfícies essas que são função da posição nuclear  $\mathbf{R}$  (Vianna *et. al.* (2004)). Uma vez garantido o desacoplamento da energia destes estados eletrônicos, o hamiltoniano da equação 1.23 pode ser escrito da seguinte forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{n_{el}} \nabla_i^2 + V_{II} - \sum_I^N \sum_i^{n_{el}} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{n_{el}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \hat{H}_{el} + V_{II} , \quad (1.24)$$

onde  $V_{II}$  é a energia de repulsão nuclear (terceiro termo da eq. 1.23), que é constante devido a aproximação de núcleos congelados. A equação a ser resolvida é, portanto:

$$(\hat{H}_{el} + V_{II})\psi = E\psi \rightarrow \hat{H}_{el}\psi = E_{el}\psi , \quad (1.25)$$

sendo  $E_{el} = E - V_{II}$ . Como a energia eletrônica  $E_{el}$  depende apenas parametricamente das coordenadas do núcleo,  $\hat{H}_{el}$  pode ser reescrito como  $\hat{H}_{el} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int}$ , sendo

$$\begin{aligned}
\hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{n_{el}} \nabla_i^2, \\
\hat{V}_{ext} &= -\sum_I^N \sum_i^{n_{el}} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|}, \\
\hat{V}_{int} &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{n_{el}} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}.
\end{aligned}
\tag{1.26}$$

Desta forma,  $\hat{T}$  representa a energia cinética dos elétrons,  $\hat{V}_{int}$  o potencial de interação entre eles e  $\hat{V}_{ext}$  o potencial externo gerado pelos núcleos.

### 1.3.3 O funcional da densidade

Para o hamiltoniano definido pelas equações 1.25 e 1.26, dois teoremas podem ser provados:

- **Teorema 1**

A densidade do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$  determina unicamente o potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  a menos de uma constante.

- **Teorema 2**

Se a energia de um sistema é expressa como um funcional da densidade  $n(\mathbf{r})$  para um determinado potencial externo  $\hat{V}_{ext}$ , isto é, se podemos escrever um funcional universal  $E[n]$ , o mínimo global deste funcional  $\min(E[n])$  é a energia do estado fundamental  $E_0$  e a densidade que minimiza  $E[n]$  é a densidade exata do estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ . Em outros termos, temos que  $\min(E[n]) = E_0 = E[n_0]$ .

Estes são os Teoremas de Hohenberg-Kohn, e formam a base da DFT. As provas de cada um destes teoremas não será mostrada nesta tese, mas podem ser facilmente encontradas na literatura (Martin (2004)).

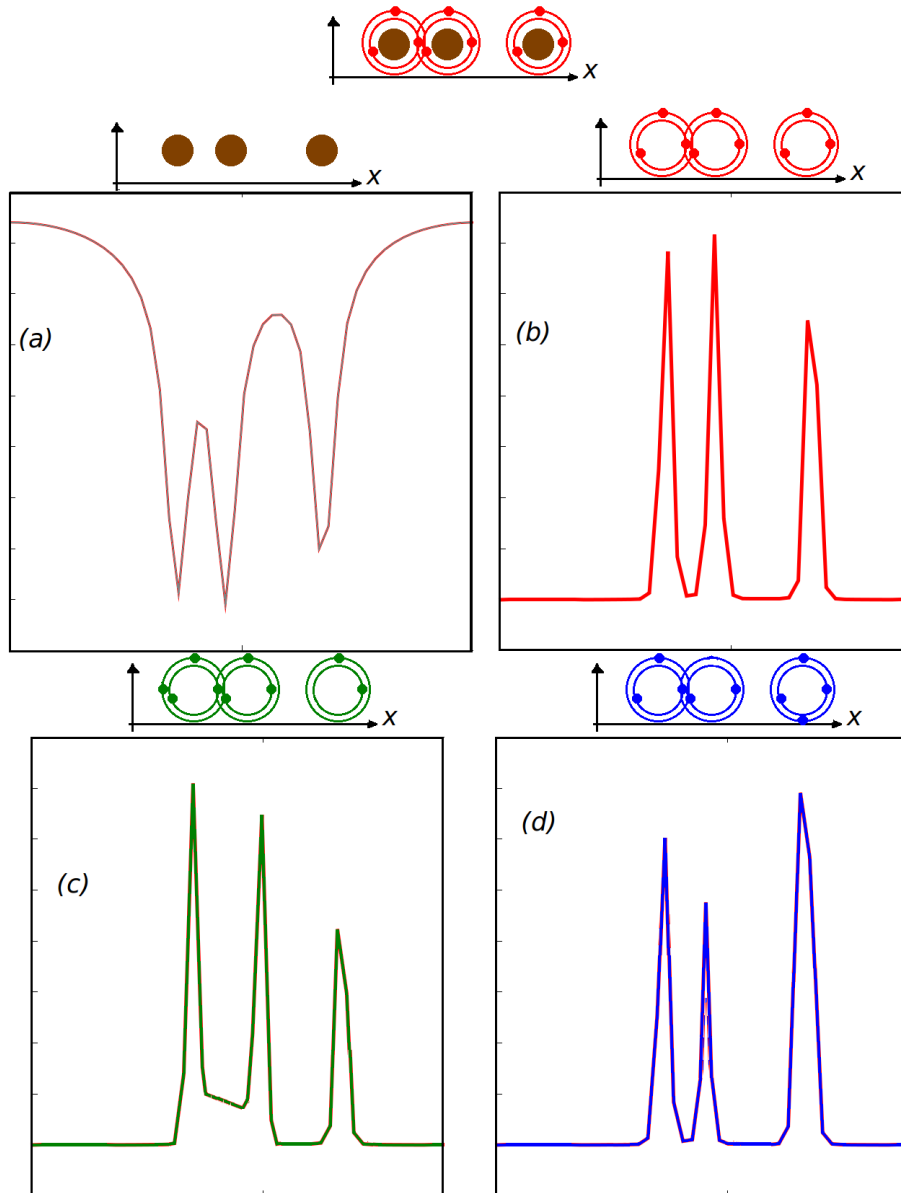
Para entendermos melhor o que os teoremas expressam, consideremos um exemplo de uma dimensão envolvendo três átomos de Li. Na figura 1.13a, o potencial  $V_{ext}^{Li}$  gerado apenas pelos núcleos de  $Li^{+3}$  está representado em função da coordenada

$x$  de cada átomo. Suponhamos que, com este potencial, a função de onda  $\psi_i$  dos estados fundamental ( $i = 0$ ) e excitados ( $i > 0$ ) dos 9 elétrons seja determinada de alguma forma. Com o valor de  $\psi_0$ , determina-se a densidade do estado fundamental, dada por  $n_0 = \langle \psi_0 | \psi_0 \rangle$ , que está ilustrada na figura 1.13b. O que o primeiro teorema afirma é que, se desde o início apenas  $n_0$  fosse conhecido, o potencial  $V_{ext}^{Li}$  poderia ser exatamente reproduzido, ou alternativamente, que se é conhecido apenas a densidade representada em 1.13b e também que ela representa o estado fundamental de um sistema com um determinado potencial externo, este é dado exclusivamente por  $V_{ext}^{Li}$ , representado na figura 1.13a, a menos de uma constante. Lembremos aqui que isto só é verdadeiro devido ao fato de estarmos lidando com a densidade do estado fundamental. Caso apenas a densidade de algum dos estados excitado fosse conhecida (figuras 1.13c e 1.13d), o potencial  $V_{ext}^{Li}$  não poderia, em princípio, ser reproduzido. Dado que  $V_{ext}^{Li}$  pode ser completamente determinado a partir de  $n_0$ , todo o espectro  $\psi_i$  pode ser gerado a partir apenas da densidade do estado fundamental. Portanto, o primeiro teorema implica na densidade do estado fundamental ser suficiente para determinar *todas* as propriedades do sistema, desde que ela seja encontrada. É interessante notar, no entanto, que apenas este teorema não ajuda em nada no que diz respeito a como se resolver a equação 1.25.

O segundo teorema também pode ser analisado de uma outra perspectiva. Lembremos primeiro da definição de um funcional. Da mesma forma que uma função associa cada valor de uma variável  $x$  a um outro valor  $f(x)$ , um funcional leva uma função  $f(x)$  a um outro valor  $E[f]$ . Como exemplo, consideremos as possíveis órbitas de um elétron em um átomo de hidrogênio. Sabemos que sua forma espacial, e portanto sua densidade de carga, depende dos seu número quântico principal representado por  $\mathbf{n}_p$ . Como sua energia depende de  $\mathbf{n}_p$ , com  $E(\mathbf{n}_p) \propto -13.6eV/\mathbf{n}_p$ , sua energia pode ser considerada como um funcional da densidade  $\rho(\mathbf{n}_p)$ , isto é, para cada forma espacial que este elétron assume em torno do próton, pode-se associar um valor de energia correspondente a aquela órbita. Voltando agora para a figura 1.13, suponhamos que fossem conhecidas, além das três densidades representadas em 1.13b, 1.13c e 1.13d, todas as funções restantes  $n_i(x)$  que também são solução da equação de Schrödinger para o potencial  $V_{ext}^{Li}$ . O segundo teorema estabelece que existe uma funcional  $E[n_i(x)]$  que associa um valor de energia à cada densidade  $n_i(x)$ , e que o valor mínimo que este funcional assume corresponde a energia do estado fundamental dado por  $E_0 = E[n_0(x)]$ .

Resumindo, estes dois teoremas sugerem uma troca de variáveis, com a função de onda  $\psi$  substituída pela densidade eletrônica e com a energia sendo agora um funcional da densidade, que deve ser minimizada para que a densidade do estado fundamental, e por consequência todas as outras propriedades do sistema, sejam





**Figura 1.13:** Caso ilustrativo de três átomos de Li interagindo em um espaço unidimensional. Em (a), o potencial  $V_{ext}^{Li}$  gerado pelos três íons de Li ( $Li^{+3}$ ) é mostrado. As densidades de carga  $n(x)$  solução da equação de Schrödinger para o potencial  $V_{ext}^{Li}$  do estado fundamental e de dois estados excitados estão representados, respectivamente, em (b), (c) e (d).

determinadas. Uma grande vantagem desta idéia consiste na redução do número de dimensões do problema em  $N_{at}$  (o número de átomos), pois  $\psi(\mathbf{r})$  depende de  $3N_{at}$  variáveis, enquanto  $n(\mathbf{r})$  depende de apenas 3. Uma desvantagem está na perda de descrição de estados excitados, que devem ser obtidos de alguma outra forma.

Estendendo o conceito de funcional apresentado, como feito por Levy e Lieb, considerando uma classe de funções  $\Psi$  que possuem a mesma densidade  $n(\mathbf{r})$ , as equações 1.25 e 1.26 podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H}_{el} | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle , \\ E_{el} &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_i^n v_{ext}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle , \\ E_{el} &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \int \Psi^* \sum_i^n v_{ext}(\mathbf{r}) \Psi d\tau , \\ E_{el} &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \sum_i^n \int \Psi^* v_{ext}(\mathbf{r}) \Psi d\tau , \\ E_{el} &= \langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) , \end{aligned}$$

onde  $v_{ext}(\mathbf{r})$  agora é apenas o potencial externo, sem a contribuição de cada elétron do sistema, e lembrando que a densidade  $n(\mathbf{r})$  é dada pela integral do número de elétrons no espaço  $x, y, z$ , que por sua vez é dada pela integral no hiper-volume  $d\tau = dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2 \dots dx_n dy_n dz_n$  da distribuição de probabilidade de cada elétron.

Minimizando a energia para esta classe de funções temos, finalmente, que

$$\begin{aligned} E_{0el}[n] &= \min_{\Psi \rightarrow n} (\langle \Psi | \hat{T} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{int} | \Psi \rangle) + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) , \\ &= F[n] + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) , \end{aligned} \tag{1.27}$$

com o funcional  $F[n]$  sendo independente do potencial externo. Dado que a forma do funcional da densidade da equação 1.27 não é conhecida, o que se tem é um problema reformulado, sendo importante lembrar que nenhuma aproximação foi feita até este momento.

### 1.3.4 A aproximação de Kohn-Sham

Um problema que ainda não foi resolvido pela reformulação apresentada na seção anterior é o de achar a densidade eletrônica do estado fundamental sem determinar antes a função de onda do sistema. Em 1965, Kohn e Sham (Kohn *et. al.* (1965); Kohn (1999)) criaram um conjunto prático de procedimentos que possibilitava o cálculo da densidade e energia do estado fundamental. A idéia central da aproximação de Kohn-Sham consiste em definir um sistema de referência  $s$  composto de  $n_{el}$  elétrons não interagentes, cada um sobre a ação de um potencial externo  $v_s(\mathbf{r}_i)$ , com uma densidade idêntica à densidade do estado fundamental do sistema real. Dado que os elétrons no sistema de referência não interagem entre si, temos que:

$$\hat{H}_s = \sum_{i=1}^{n_{el}} \left[ \frac{\nabla_i^2}{2} + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^{n_{el}} \hat{h}_i^{KS} ,$$

sendo  $\hat{h}_i^{KS}$  o hamiltoniano monoelétrônico de Kohn-Sham. Dado o princípio de exclusão de Pauli que afirma que dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado no sistema, a função de onda do estado fundamental desta equação é dada pelo determinante de Slater ou produto anti-simétrico dos orbitais ocupados de menor energia  $\psi_i^\sigma$ , sendo  $\sigma$  a função de *spin*. Assim, a função de onda total do sistema de referência é dada pelo produtório  $\Psi_s = \prod_{i=1}^{n_{el}} \psi_i^\sigma$ . A parte espacial  $\alpha_i^{KS}$  da função  $\psi_i^\sigma$  é autofunção do hamiltoniando de Kohn-Sham, i.e.:

$$\hat{h}_i^{KS} \alpha_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \alpha_i^{KS} , \quad (1.28)$$

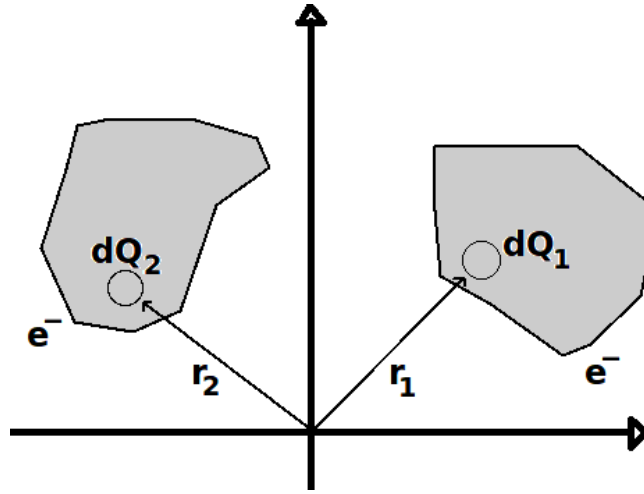
com

$$\psi_i^\sigma = \alpha_i^{KS}(\mathbf{r}_i) \sigma_i .$$

Avaliando os orbitais espaciais  $\alpha_i^{KS}$  do sistema de referência, determina-se sua densidade de probabilidade eletrônica  $n_s$  usando as regras de Condon-Slater, de forma que

$$n_s = \langle \psi_i^\sigma | \sum_{i=1}^{n_{el}} |\psi_i^\sigma\rangle = \sum_{i=1}^{n_{el}} |\alpha_i^{KS}|^2 . \quad (1.29)$$

Usando as equações 1.28 e 1.29, determina-se a densidade do sistema de referência. Mas como a equação de interesse a ser resolvida não é a do sistema de referência, e sim a equação de Hohenberg-Kohn 1.27 do sistema real, prossegue-se da seguinte forma. Define-se primeiramente a diferença dos operadores energia cinética do sistema de referência e do sistema real,  $\Delta\hat{T}[n]$ , definido como



**Figura 1.14:** Caso ilustrativo da interação de dois elétrons no espaço. Cada elemento infinitesimal da carga de cada elétron  $dQ_1$  e  $dQ_2$  contribui em  $dQ_1 dQ_2 / (r_1 - r_2)$  para a energia de interação, lembrando que  $dQ = -en(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ .

$$\Delta \hat{T}[n] \equiv \hat{T}[n_0] - \hat{T}_s[n_0] . \quad (1.30)$$

Fazendo o mesmo para o potencial de interação, temos que

$$\Delta \hat{V}_{int}[n] \equiv \hat{V}_{int}[n] - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_1 - r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (1.31)$$

O último termo representa a interação entre nuvens eletrônicas distribuídas no espaço, como ilustrado na figura 1.14. O fator 1/2 é necessário devido a integral levar em conta a interação entre dois elétrons duas vezes, entre  $Q_1$  e  $Q_2$  e  $Q_2$  e  $Q_1$ .

Substituindo as equações 1.30 e 1.31 na equação de Hohenberg-Kohn 1.27, temos finalmente que

$$E_{0el}[n] = \hat{T}_s[n] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\mathbf{r}_1)n(\mathbf{r}_2)}{r_1 - r_2} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \int d^3r v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{XC}[n] . \quad (1.32)$$

A equação 1.32 consiste na soma de três termos mais simples de serem resolvidos e um quarto termo  $E_{XC}[n]$  que é composto pelas seguintes contribuições: energia de troca, relacionada à exigência de anti-simetria; energia de correlação, associada à repulsão entre os elétrons; a energia cinética de correlação  $\Delta \hat{T}[n]$ ; a energia de correção de auto interação, que aparece devido ao fato da equação 1.31 incluir a

interação de um elétron com ele mesmo. Diferentes cálculos por DFT divergem quanto a aproximação utilizada na avaliação deste termo de troca-correlação, como será discutido na próxima seção.

### 1.3.5 O termo de troca-correlação

Não existe uma maneira única e definitiva de se determinar, avaliar ou deduzir o termo  $E_{XC}[n]$  de troca e correlação. Vários diferentes modelos podem ser utilizados e cada modelo é geralmente apropriado a um ou mais tipos de sistema. Como exemplo, para sistemas onde a densidade  $n$  varia pouco no espaço, o valor de  $E_{XC}[n]$  é similar ao de um gás homogêneo de elétrons com mesma densidade  $n$  em cada ponto deste espaço. Nesta aproximação, conhecida como aproximação local da densidade (LDA), temos que

$$E_{XC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{Hom}(n) d\mathbf{r} , \quad (1.33)$$

onde  $\epsilon_{XC}^{Hom}$  é a energia de troca e correlação do gás homogêneo de mesma densidade. A aproximação LDA, apesar de simples, já se mostrou muito precisa no tratamento de diversos sistemas. Uma outra aproximação, muito utilizada neste trabalho que pode ser considerada como uma extensão da LDA, é a GGA (*Generalized-gradient approximation*), que considera não só a densidade mas também a sua variação local em cada ponto do espaço, de forma que

$$E_{XC}^{GGA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}^{Hom}(n, \nabla n) d\mathbf{r} . \quad (1.34)$$

De forma geral, utiliza-se sempre que possível mais de um tipo de funcional no tratamento de um determinado sistema. Como será exemplificado algumas vezes no restante desta tese, um estudo da eficiência e da aplicabilidade destas aproximações para cada sistema deve sempre ser feito, de forma a determinar a precisão e as limitações do método teórico utilizado.

### 1.3.6 A processo auto-consistente

O processo para se resolver um problema qualquer usando a formulação de Kohn-Sham segue os seguintes passos. Começando com uma densidade  $n(\mathbf{r})$ , que não precisa corresponder a densidade real do sistema (mas que também não pode diferir muito dela por questões de convergência), uma estimativa do termo de troca-correlação é feita usando equações similares as 1.33 e 1.34. Uma vez determinado este termo,

as equações de Kohn-Sham do tipo 1.28 são utilizadas no cálculo dos orbitais  $\alpha_i^{KS}$ . Estes orbitais definem uma nova densidade  $n(\mathbf{r})$  usando-se a equação 1.29, e o ciclo então se repete até que auto-consistência seja atingida.

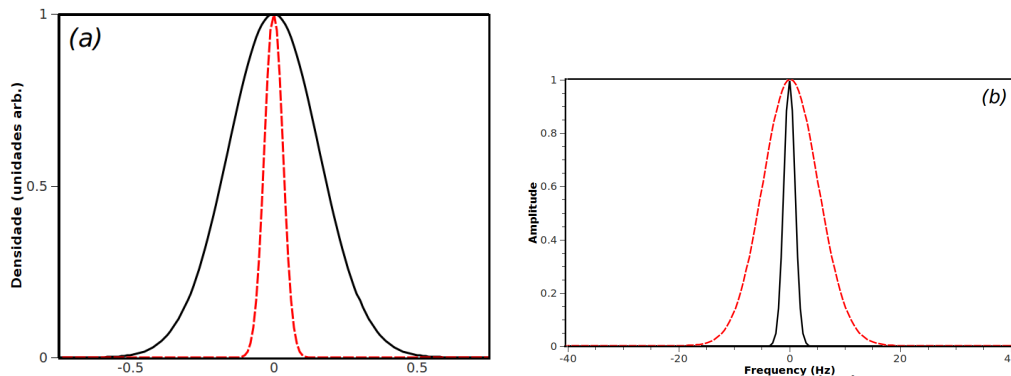
Na resolução das equações de Kohn-Sham, alguns tipos de base para descrever as funções de onda e a densidade podem ser utilizadas, como a de orbitais atômicos ou de ondas planas, cada uma com suas vantagens e desvantagens. O programa que foi utilizado em todos os cálculos apresentados nesta tese faz uso apenas de ondas planas e, por isso, uma breve análise desta base será feita na próxima seção.

### 1.3.7 A base de ondas planas: vantagens e desvantagens

Seja um conjunto de vetores  $|\mathbf{q}_i\rangle = \Omega^{-1/2} \exp(i\mathbf{q}_i \cdot \mathbf{r})$  com energia  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_i|^2 < E_{cut}$ , sendo  $E_{cut}$  uma energia de corte escolhida e  $\mathbf{k}$  um ponto qualquer do espaço recíproco. Por definição, este conjunto pode ter um número maior ou menor de ondas planas ajustando-se a energia de corte e, quanto maior o valor de  $E_{cut}$ , maior o número de ondas com baixo comprimento de onda ( $k \rightarrow \infty, \lambda \rightarrow 0$ ). Uma das vantagens de se usar ondas planas se deve ao fato de ser possível variar  $E_{cut}$  e ajustar a resolução espacial o quanto se queira, tornando simples o estudo da suficiência da base utilizada. Além disso, qualquer conjunto de ondas planas é ortonormal, isto é,  $\langle \mathbf{q}_i | \mathbf{q}_j \rangle = \delta_{\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j}$ .

No entanto, o uso de uma base não localizada traz algumas desvantagens. Para uma dada energia de corte, o número de ondas planas depende do tamanho da célula unitária. Por exemplo, quanto maior a célula unitária, menor o espaço recíproco e, dado que  $|\mathbf{k} + \mathbf{G}_i|^2 < E_{cut}$ , o conjunto de vetores  $i$  com energia  $\mathbf{G}_i$  que obedecem esta desigualdade também aumenta. Portanto, diferentes células unitárias podem ser representadas por bases de tamanho diferentes mesmo que o raio de corte seja o mesmo para as duas. Devido a este fato, uma tensão chamada de tensão de Pulay (Francis *et. al.* (1990), Lin (2002)) aparece quando a célula muda de forma durante um processo de relaxação de um sistema qualquer. Nestes casos, é necessário adicionar uma correção para contrabalancear tal tensão.

Uma outra desvantagem de se usar ondas planas está no fato da resolução espacial ser uniforme, o que dificulta a descrição de estados que variam rapidamente no espaço, como os estados menos energéticos característicos de átomos pesados. Na figura 1.15a, uma ilustração dos orbitais  $1s$  do cobre e do hidrogênio estão representados por uma curva cheia e uma pontilhada, respectivamente. Pode-se ver desta figura que o orbital  $1s$  do cobre é significativamente mais localizado que o do hidrogênio, devido a este elétron ser atraído por um núcleo 29 vezes mais carregado. Ao se tentar descrever os dois orbitais com ondas planas, um número muito maior



**Figura 1.15:** Em (a), a variação da densidade ( $|\psi|^2$ ) em função da distância  $r$  do centro de massa dos orbitais  $1s$  de um átomo de hidrogênio (linha cheia) e de um átomo de cobre (linha pontilhada) estão ilustrados. Utilizando uma base de ondas planas para reproduzir estas curvas dentro de uma certa precisão, foram necessários um conjunto cinco vezes mais numeroso para descrever o orbital do cobre do que o do hidrogênio, como mostra a figura (b) onde a distribuição da amplitude *versus* a frequência de cada onda plana utilizada no ajuste é mostrada.

de vetores de onda são necessários para descrever o orbital do cobre, como mostra a distribuição da figura 1.15b. Dado que os dois orbitais são similares em forma e simetria, o acréscimo em tempo e poder computacional na descrição de um átomo de Cu é fisicamente irreal e representa um grande problema. Para evitá-lo, uma das saídas é a utilização da aproximação de Pseudo-Potencial(PP) para descrever os elétrons de caroço, mais localizados que os de valência, como apresentado em seguida.

### 1.3.8 O pseudopotencial (PP)

Como mencionado anteriormente, o uso de uma base de ondas planas torna custosa uma descrição precisa dos elétrons das camadas mais internas de átomos pesados (i.e., de maior número atômico). Ao mesmo tempo, estes elétrons geralmente contribuem pouco ou nada nas interações interatômicas, que envolvem muito mais os elétrons de valência. Portanto, é conveniente e às vezes necessário abandonar a descrição dos elétrons do caroço de um átomo, substituindo-os por um potencial iônico ou pseudopotencial que atua sobre os elétrons de valência. No geral, na construção de um PP para um átomo, os seguintes fatores devem ser levados em conta:

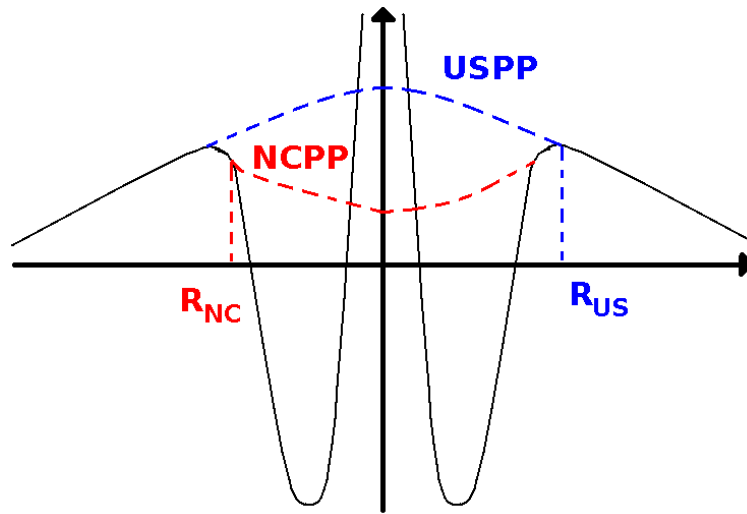
- O número de elétrons de valência. Pelo fato dos elétrons próximos ao núcleo serem mais localizados e necessitarem, portanto, de uma base maior na sua

descrição, quanto maior a valência, mais custoso o cálculo. O número de elétrons substituídos pelo PP dependerá do tipo de sistema tratado e de quais propriedades se deseja estudar.

- O raio de corte. Como a pseudo função de onda deve ser idêntica à função de onda dos elétrons de caroço a partir de uma determinada distância do núcleo, definida como raio de corte, quanto maior esta distância, mais suave a pseudo função, menor o número de ondas planas necessárias para descrevê-la e menor a precisão.
- A forma da pseudo função de onda. Neste trabalho, duas formas diferentes são utilizadas, as que conservam a norma(NCPP) e as ultra suaves (USPP). De forma a ilustrar cada uma delas, a figura 1.16 ilustra a variação da amplitude de uma função de onda fictícia de um orbital 3s em função da distância do núcleo. A pseudofunção que conserva a norma está representada em vermelho, onde pode-se notar que apenas a partir de um determinado raio de corte  $R_{NC}$  a pseudo função se iguala a função de onda real. A condição de norma conservada está relacionada ao fato da densidade de carga para  $r < R_{NC}$  ser igual para estas duas funções. No mesmo gráfico, uma ilustração da pseudofunção ultra suave está representada em azul. Como não há conservação da norma neste caso, os raios de corte utilizados são maiores, as pseudo funções são mais suaves e um número menor de ondas planas se faz necessário.
- A inclusão ou não de algum tipo de correção relativística. Quanto mais pesado o núcleo de um átomo, maior a velocidade dos elétrons mais próximos deste núcleo, velocidade esta que pode chegar a valores da ordem da velocidade da luz. Como o PP substitue os elétrons de caroço por um potencial que age nos elétrons de valência, uma descrição completa deve levar estes efeitos relativísticos em conta.
- A transferibilidade. A qualidade de um PP esta intimamente ligada ao seu desempenho no estudo de diferentes propriedades e sistemas. Na prática, devido a existência de vários PPs para cada átomo, a precisão requerida, a propriedade a ser estudada e o poder/tempo computacional disponíveis são os fatores determinísticos na escolha de qual deles será utilizado.

Neste trabalho, os PPs utilizados para os metais de transição são do tipo ultra suaves, com correção escalar relativística e com apenas os dois níveis  $nd$  ( $n + 1$ )s na valência. Como será apresentado no próximo capítulo, uma comparação entre





**Figura 1.16:** Os dois tipos de PP usados neste trabalho, um que conserva a norma (NCP, em vermelho) e outro ultra suave (USPP, em azul). Os raios de corte que determinam a partir de qual valor de  $r$  a pseudofunção de onda será idêntica a função real são representados por  $R_{NC}$  e  $R_{US}$ .

as previsões destes PPs com resultados experimentais da literatura mostra que as distâncias interatômicas são descritas com desvios de até 2%, o que está dentro da precisão requerida.

### 1.3.9 Sobre a ferramenta utilizada

Todos os cálculos por DFT apresentados foram feitos com o *software* gratuito *Quantum Espresso* (Giannozzi *et. al.* (2009)), que utiliza ondas planas e pseudopotenciais na determinação das propriedades eletrônicas de materiais nanométricos. Para cada sistema estudado, os PPs (adquiridos gratuitamente na mesma página da internet do *software* (Giannozzi *et. al.* (2009))) e as aproximações ao termo de troca-correlação utilizadas serão explicitados.

## Capítulo 2

---

# Parametrização e validação dos métodos teóricos

O estudo teórico de uma nanoestrutura consiste não só na direta aplicação do modelo semi-empírico, mas também em um difícil e longo processo de testes que determinam se este modelo é adequado ao sistema em questão. De uma forma geral, antes da aplicação de um dos dois métodos semi-empíricos utilizados nesta tese, o conjunto de parâmetros ajustáveis mencionados no capítulo 1 deve ser primeiramente determinado. Posteriormente, uma validação deste conjunto é realizada, que consiste em comparar suas previsões com outros resultados mais precisos eventualmente disponíveis. Desta forma, uma idéia dos desvios e das limitações existentes no método utilizado e na parametrização realizada é obtida.

Neste capítulo o conjunto de parâmetros ajustáveis mais comumente utilizados na aplicação do BFS e do potencial RGL é apresentado. Estes parâmetros foram calculados usando resultados empíricos como as energias de coesão e os parâmetros de rede de equilíbrio de cristais puros, e portanto possuem uma aplicabilidade geral. Contudo, com o avanço dos métodos por primeiros princípios e do poder computacional disponível, é mais comum nos dias de hoje realizar a parametrização usando cálculos teóricos para a energia e relaxação de superfícies e nanoestruturas, valores estes que não podem geralmente ser obtidos em um experimento. Além disso, alguns casos de testes, validação e reparametrização também serão dados e, por último, um breve estudo será feito sobre o quão preciso é a DFT para os metais estudados nesta

tese.

## 2.1 Os parâmetros do BFS e do potencial RGL

Uma das formas mais comuns de se parametrizar um potencial para um determinado elemento é utilizando os valores experimentais da energia de coesão, do parâmetro de rede e do módulo de Bulk deste elemento. Estes valores já foram determinados no século passado com uma precisão muito grande, e representam propriedades fundamentais de um cristal. A tabela 2.1 mostra os dados experimentais e os parâmetros do ECT-RGL derivados deles. Para os dois métodos, apenas estes três valores de equilíbrio já são suficientes. No entanto, como o número de parâmetros disponíveis é maior que o número de dados ajustados, é comum adicionar outras propriedades no ajuste, como a energia de formação de uma vacância mostrado na tabela 2.1, ou as energias das superfícies de baixo índice de Miller, como exemplificado na seção 2.2.3 adiante.

**Tabela 2.1:** Valores experimentais para a energia de coesão ( $\xi$ ), parâmetro de rede( $a_e$ ), módulo de Bulk (B) e energia de formação de uma vacância ( $E_f$ ) para seis metais nobres conforme Smith *et. al.* (1991), utilizados tanto na ECT quanto no GUPTA na determinação de seus parâmetros(Smith *et. al.* (1991); Paz-Borbón *et. al.* (2008a)).

	Parâmetro	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
Parâmetros de volume	$\xi$ (eV)	4.435	3.50	3.94	2.96	5.85	3.78
	$a_e$ (Å)	3.524	3.615	3.89	4.086	3.92	4.078
	B(GPa)	180	140	180	100	230	220
	$E_f$ (eV)	1.60	1.30	1.40	1.19	1.30	0.96
ECT	$\alpha$ (Å <sup>-1</sup> )	3.015	2.935	3.612	3.337	4.535	4.339
	$\lambda$ (Å)	0.759	0.765	0.666	0.756	0.666	0.663
	p	6	6	8	8	10	10
	l(Å)	0.269	0.272	0.237	0.269	0.237	0.236
RGL	A (eV)	x	x	0.1746	0.1031	0.2975	0.2061
	$\zeta$ (eV)	x	x	1.718	1.1895	2.695	1.790
	p	x	x	10.867	10.85	10.612	10.229
	q	x	x	3.742	3.18	4.004	4.036

Os parâmetros da tabela 2.1 podem ser utilizados no cálculo da energia de formação de cristais quimicamente puros com os seguintes defeitos estruturais: superfícies, vacâncias ou átomos entre sítios e outros desvios da estrutura cristalina

*fcc* destes metais. No entanto, para o estudo de ligas metálicas, as interações entre os átomos de espécie atômica diferente devem ser levadas em conta. Tanto para o BFS quanto para o potencial RGL, a metodologia que se usa na parametrização da interação entre metais de diferente espécie depende do tipo de liga formada entre os metais estudados. No caso do BFS, os parâmetros de interação de dois metais A e B,  $\Delta_{AB}$  e  $\Delta_{BA}$ , são geralmente determinados usando-se como referência a curva de energia de solução em função da concentração de cada elemento A e B (Hurtgren (1973)). Utilizando esta metodologia, os valores de  $\Delta_{AB}$  e  $\Delta_{BA}$  para os seis metais nobres da tabela 2.1 foram calculados (Bozzolo (2001)) e estão na tabela 2.2. Mais detalhes de como exatamente o cálculo foi feito podem ser encontrados na literatura (Negreiros *et. al.* (2004)).

**Tabela 2.2:** Valor para a energia (em eV) de solução e parâmetros  $\Delta$  do BFS (em parênteses e em  $\text{\AA}^{-1}$ ) para alguns compostos binários (Bozzolo *et. al.* (1992a,b)).

A/B	Ni	Cu	Pd	Ag	Pt	Au
Ni	0.0 (0.0)	0.03 (0.0240)	x (-0.0478)	x (x)	-0.330 (-0.0603)	0.22 (-0.0614)
Cu	0.09 (-0.0131)	0.0 (0.0)	-0.392 (-0.0421)	0.25 (-0.0321)	-0.299 (-0.0568)	-0.126 (-0.0588)
Pd	x (-0.0396)	-0.436 (-0.048)	0.0 (0.0)	-0.289 (-0.0203)	x (x)	-0.355 (-0.0348)
Ag	x (x)	0.39 (-0.0394)	-0.108 (-0.0431)	0.0 (0.0)	x (x)	-0.16 (-0.0313)
Pt	-0.282 (-0.0529)	-0.532 (-0.0444)	x (x)	x (x)	0.0 (0.0)	x (x)
Au	0.28 (-0.0512)	-0.19 (-0.0510)	-0.195 (-0.044)	-0.19 (-0.0219)	x (x)	0.0 (0.0)

Para o caso do potencial RGL, geralmente define-se que a interação entre dois elementos químicos A e B com parâmetros  $(p_A, q_A, A_A, \zeta_A)$  e  $(p_B, q_B, A_B, \zeta_B)$  é dada por uma média da interação entre cada elemento puro, de forma que:

$$A_{AB} = \sqrt{A_A A_B}, \zeta_{AB} = \sqrt{\zeta_A \zeta_B}, p_{AB} = \frac{p_A + p_B}{2}, q_{AB} = \frac{q_A + q_B}{2}. \quad (2.1)$$

Vale lembrar aqui que o ajuste dos parâmetros de interação pode ser feito da mesma forma que é feita no BFS, i.e., utilizando as energias de solução em função da concentração de cada elemento.

De uma forma geral, os parâmetros apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2 são precisos, desde que aplicados em defeitos isotrópicos de volume, ou em superfícies de alta coordenação como a (111) de uma estrutura *fcc* e a (110) de um cristal *bcc*. Além disso, observa-se ao se utilizar extensivamente o método ECT-BFS e o potencial RGL, que o primeiro é mais preciso na determinação da energia de defeitos químicos (ligas de volume e superfície) em ligas de multi-componentes e o segundo é mais preciso na determinação das distâncias interplanares e interatômicas de equilíbrio em superfícies e no volume.

## 2.2 Exemplos

### 2.2.1 Caso 1: Os sistemas binários Pd-Ni, Pd-Cu e Ni-Cu

No capítulo 3, um estudo realizado por BFS do crescimento heteroepitaxial de Pd sobre Ni(111), de Pd sobre Cu(111), de Ni sobre Pd(111) e de Cu sobre Pd(111) será apresentado e os resultados obtidos comparados a resultados experimentais disponíveis na literatura. Na ocasião, os parâmetros apresentados nas tabelas 2.1 e 2.2 foram utilizados, mas nenhum teste ou validação foi feito. Portanto, realizamos aqui um estudo da precisão do BFS em comparação com o DFT na simulação da deposição de um filme de um elemento A sobre um substrato de tipo B. Supondo que o crescimento do filme depositado é pseudomórfico com o substrato (1x1), uma célula composta de  $n_l + 5$  camadas, com  $n_l$  camadas do filme A e 5 camadas do substrato B, foram relaxadas mantendo fixas 2 das 5 camadas do substrato, que estão mais distantes da interface A-B. O processo de relaxação foi realizado tanto com BFS quanto com o DFT, e a energia de superfície (chamada apenas de energia nesta seção) e as relaxações inter-planares, obtidas com cada método, foram diretamente comparadas.

Nas figuras 2.1 a energia de formação das superfícies estudadas neste trabalho em relação à energia do substrato limpo é mostrada em função da cobertura. Com exceção do caso Ni sobre Pd(111), um ótimo acordo qualitativo é obtido, com a inclinação das retas (o ganho em energia a cada camada adicional depositada) sendo essencialmente a mesma. Além disso, o desvio nos valores da energia chega até  $0.05eV/\text{Å}^2$  ( $\approx 0.03eV/\text{átomo}$ ), o que dá um margem de precisão do BFS em comparação ao DFT para estes sistemas. O fato da inclinação da curva do caso Ni sobre Pd(111) ser significativamente diferente indica que, para coberturas muito maiores que 4 camadas, as previsões do BFS e do DFT serão cada vez mais divergentes. Como consequência disto, o uso do BFS neste regime deve ser analisado com sus-

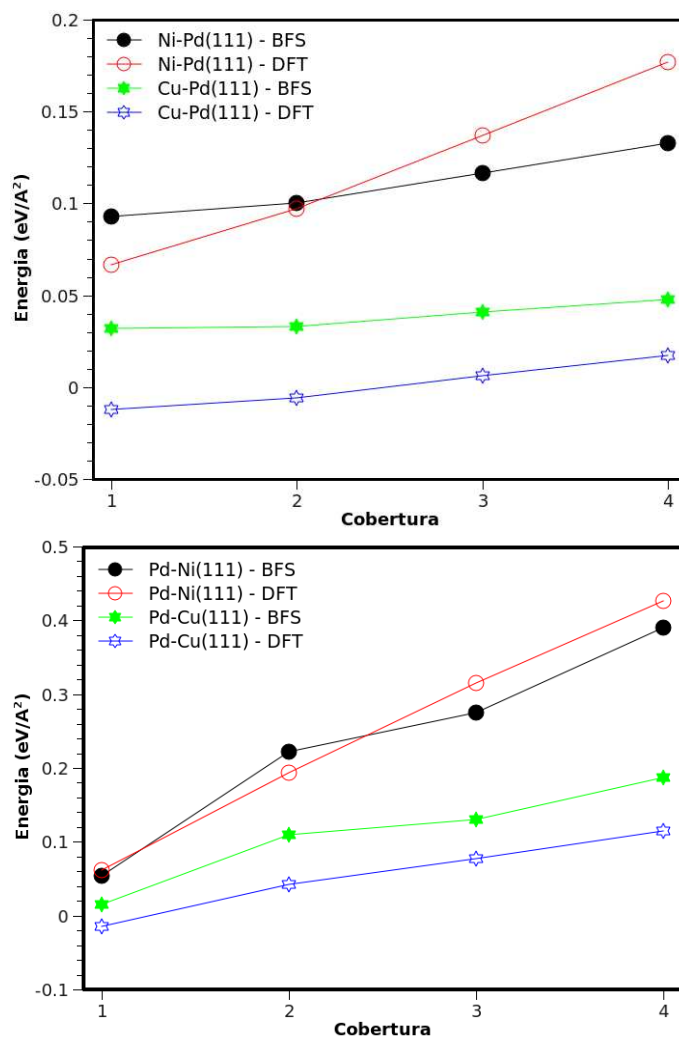
peita.

Uma segunda propriedade que pode ser diretamente comparada são os valores das relaxações entre planos ( $\Delta_{ij}$ ) destas superfícies. Na figura 2.2, os valores dessas distâncias avaliados por BFS e por DFT estão representados em função da cobertura para o caso Ni sobre Pd(111). Analisando os histogramas desta figura, duas características podem ser notadas. Primeiro, o bom acordo entre os dois métodos teóricos em relação ao comportamento qualitativo dos valores de  $\Delta_{ij}$  desde o vácuo até o substrato de Pd. Este bom acordo ocorre para todas as 4 coberturas estudadas. Segundo, uma análise quantitativa mostra que os desvios entre os métodos obtidos são da ordem de 2% da distância entre planos do substrato, chegando a 7% nas interfaces Pd-Ni e Pd-Vácuo. Considerando que os parâmetros BFS utilizados foram os mostrados nas tabelas 2.1 e 2.2, i.e., parâmetros ajustados com valores de volume provenientes apenas de experimentos, o acordo BFS-DFT obtido está acima das expectativas. Da mesma forma como foi feito para o caso Ni sobre Pd(111), uma comparação BFS-DFT das relaxações interplanares para um cobertura de até 3 monocamadas e para os três sistemas restantes foi feita e os resultados estão na figura 2.3. Novamente, o comportamento qualitativo foi bem reproduzido, e os maiores desvios ocorrem nas interfaces com valores não muito maiores que 7% da distância entre planos do substrato. O bom acordo obtido para os quatro sistemas mostra que os parâmetros mostrados nas tabelas 2.1 e 2.2 são muito bons, e transferíveis a ligas de volume, ligas de superfície na face (111) e nanopartículas.

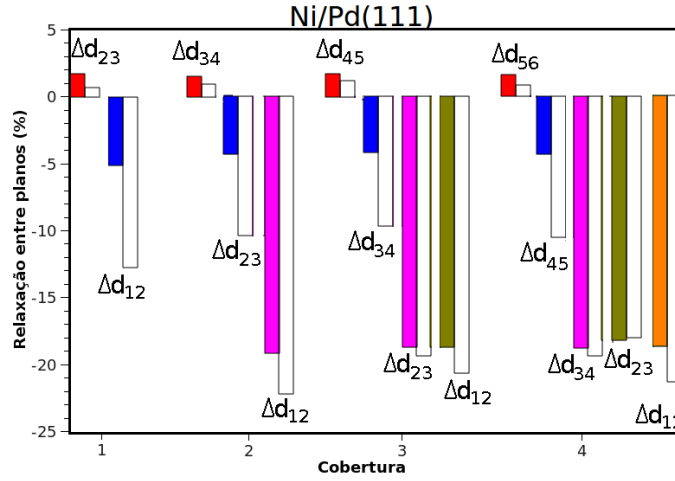
### 2.2.2 Caso 2: Nanopartículas de Ag-Au

No primeiro estudo de nanopartículas de Ag-Au feito pelo autor desta tese, algumas divergências entre os resultados obtidos por BFS com os parâmetros Ag-Au das tabelas 2.1 e 2.2 e outros resultados teóricos e experimentais da literatura foram encontrados. Estes parâmetros previam uma segregação preferencial de ouro para a superfície, e previam ligas desordenadas de Ag-Au na superfície para qualquer temperatura e concentração. Já os resultados experimentais descreviam um enriquecimento de prata na superfície, e também eram capaz de obter ligas ordenadas para concentrações como 25% e 50% de Au. Portanto, uma reparametrização era necessária para corrigir as deficiências apresentadas, e ela foi realizada por Bozzolo *et. al.* (2007).

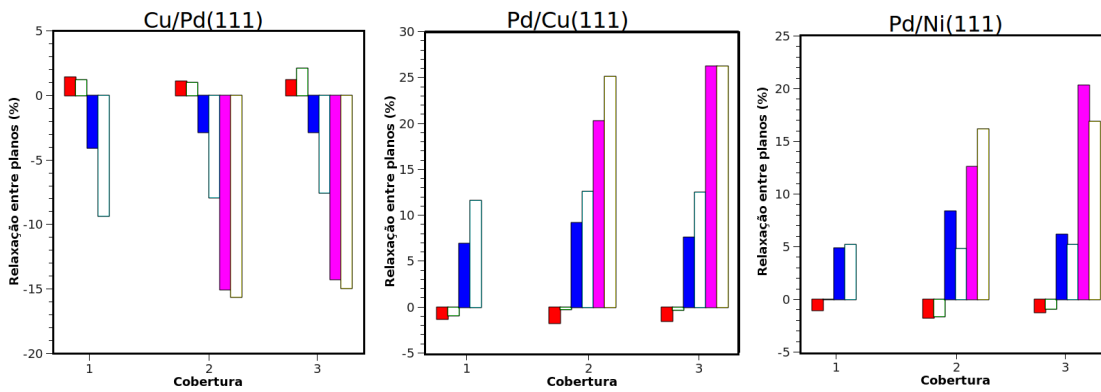
Na reparametrização dos parâmetros puros e binários para a prata e ouro, todos os valores utilizados foram avaliados com o método FLAPW (*Full-linearized Augmented Plane wave*), baseado na DFT e em ondas planas. Os valores da energia de coesão, parâmetro de rede e módulo de equilíbrio de cada elemento para o caso



**Figura 2.1:** Os gráficos mostram as energia de formação de  $n_l$  camadas de um elemento X sobre uma superfície de um elemento Y na face (111), depositadas em modo pseudomórfico, em função da cobertura.



**Figura 2.2:** Para uma cobertura de  $n_i$  camadas de Ni sobre a superfície de Pd(111) (crescimento pseudomórfico), o histograma mostra as relaxações das primeiras camadas em função da cobertura. Retângulos vazios (cheios) são resultados obtidos com BFS (DFT).



**Figura 2.3:** Para três sistemas, Cu sobre Pd(111) (da esquerda para a direita), Pd sobre Ni(111) e Pd sobre Cu(111) com crescimento pseudomórfico, os histogramas mostram as relaxações das primeiras camadas em função das coberturas. Retângulos preenchidos (vazios) são resultados obtidos com BFS (DFT).



puro e a energia de formação das ligas de volume  $Ag_1Au_3$ ,  $Ag_2Au_2$  e  $Ag_3Au_1$  nas fases  $L1_2$ ,  $L1_0$  e  $L1_2$ , respectivamente, para o caso binário foram determinados. Os parâmetros BFS obtidos após este ajuste estão na tabela 2.3. Primeiramente, uma diferença significativa, comparado aos parâmetros das tabelas originais, pode ser notada (Bozzolo *et. al.* (2007)), principalmente na estimativa da força da ligação Ag-Au, dado pelo valor absoluto de  $\Delta_{AgAu}$  e  $\Delta_{AuAg}$ . Além disso, o ajuste fez com que os resultados por BFS reproduzam, dentro de uma margem de 1meV, toda a curva de *energia versus concentração* para a liga de volume de Ag-Au prevista por DFT que, por sua vez, reproduz a curva experimental dentro de um desvio de 9% (Bozzolo *et. al.* (2007)).

**Tabela 2.3:** Novos parâmetros Ag-Au.  $x_{Ag}$  e  $x_{Au}$  representam a porcentagem de vizinhos de diferente espécie atômica. Resultados retirados da literatura (Bozzolo *et. al.* (2007)).

	$a_e(\text{Å})$	$E_c(\text{eV})$	p	$\alpha(\text{Å}^{-1})$	$l(\text{Å})$	$\lambda(\text{Å})$
Au	4.1559	3.78	10	4.0639	0.2670	0.7506
Ag	4.1654	2.82	8	3.2922	0.2904	0.8162
$\Delta_{AgAu} = 0.014133\ln(x_{Ag})$		0.014435	$\Delta_{AuAg} = 0.010013\ln(x_{Au})$		0.010164	

Neste mesmo trabalho, uma validação foi feita utilizando, além de diferentes liga de volume, ligas de superfície de baixo índice de Miller, isto é, (100), (110) e (111). Dado que essas 3 superfícies representam diferentes graus de defeito estrutural e que o acordo obtido foi excelente, espera-se que os parâmetros da tabela 2.3 sejam aplicáveis a uma vasta gama de sistemas. Um estudo das nanopartículas de Ag-Au utilizando estes parâmetros será apresentado no capítulo 3.

### 2.2.3 Caso 3: Nanopartículas de AgPd

Em um estudo anterior (Rossi *et. al.* (2005)) de nanopartículas (NPs) de Ag-Pd com 38 átomos, utilizando os parâmetros RGL das tabelas 2.1 e 2.2, foi encontrado que as configurações mais estáveis ocorriam para NPs cobertas completamente por Ag e com uma liga aleatória de concentração similar de Ag e Pd no núcleo. Além disso, a geometria que predominava dentre as menos energéticas era a poli-icosaédrica, com faces expondo átomos com coordenação 9. Cálculos por DFT, no entanto, não confirmaram esta última previsão, e o acordo RGL-DFT obtido foi, no geral, insatisfatório (Ferrando *et. al.* (2005)). Estes resultados sugeriram que uma reparametrização deste sistema seria necessária. Em um trabalho realizado em conjunto com os grupos de A. Fortunelli e R. Ferrando (Negreiros *et. al.* (2010b)), um novo conjunto de parâmetros foi calculado, e um estudo detalhado da precisão e das limitações deste

conjunto foi feito (Negreiros *et. al.* (2010b)). Nesta seção, focamos no processo de reparametrização, enquanto que, no capítulo 4, os resultados obtidos com os novos parâmetros para NPs com tamanhos de 38 a 100 átomos serão apresentados.

Recalculando os parâmetros puros da prata e do paládio adicionou-se aos dados de volume da tabela 2.1 as energias de superfície para as três superfícies de baixo índice de Miller dos cristais puros de cada elemento. mostrados na tabela 2.4. Além destes valores, levou-se em conta a diferença em energia das faces (111) com empilhamento terminado em simetria *fcc* e *hcp*, dado por  $\Delta E_{hcp-fcc}$ , mostrado na mesma tabela. Levando em conta a inclusão de todos estes dados adicionais, uma nova parametrização foi feita e o resultado obtido dela está mostrado na tabela 2.5. Como se pode notar, voltando à tabela 2.4, o acordo entre os resultados por DFT e os novos parâmetros é significativamente melhor, o que aumenta a confiança na aplicação do potencial em NPs que possuam diversas faces 100, 110 e 111.

**Tabela 2.4:** Energias de superfície  $\gamma$  (em  $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) para as três superfícies de baixo índice de Miller de cristais puros de Ag e Pd.  $\Delta E_{hcp-fcc}$  (em  $\text{meV}/\text{atom}$ ) corresponde a diferença em energia das faces (111) com empilhamento terminado em simetria *fcc* e *hcp*. Os resultados do potencial original e do novo são comparados a valores obtidos por DFT e resultados experimentais(Dinsdale (1991)).

Elemento	Quantidade	Original	Novo	DFT	Expt.
Pd	$\gamma_{111}$	706	1340	1342	-
	$\gamma_{100}$	818	1448	1501	-
	$\gamma_{110}$	887	1553	1661	-
	$\Delta E_{hcp-fcc}$	-0.1	20	39	21
Ag	$\gamma_{111}$	586	710	738	-
	$\gamma_{100}$	659	790	788	-
	$\gamma_{110}$	724	857	889	-
	$\Delta E_{hcp-fcc}$	-0.2	5.4	5.0	3.1

**Tabela 2.5:** Novos parâmetros do potencial RGL conforme obtidos da nova reparametrização.

Parâmetros	Ag-Ag	Pd-Pd	Ag-Pd
A(eV)	0.0801	0.0501	0.0681
$\xi$ (eV)	1.0883	1.1924	1.2266
p	12.0	17.0	14.707
q	2.85	2.09	2.4741
$r_0$ (Å)	2.89	2.756	2.820

Já o ajuste dos coeficientes de interação Ag-Pd foi feito de maneira similar ao caso Ag-Au discutido na seção anterior. Tendo em mente que Ag e Pd são completamente miscíveis, na fase de volume, sem formar no entanto fases ordenadas claras (Wang *et. al.* (2003)), primeiramente avalia-se por DFT as curvas de energia para as três fases de volume ordenadas  $L1_2$ ,  $L1_0$  e  $L1_2$  correspondentes às concentrações  $Ag_1Pd_3$ ,  $Ag_2Pd_2$  and  $Ag_3Pd_1$ , respectivamente, verificando se as curvas obtidas por DFT concordam com os resultados encontrados na literatura (Bozzolo *et. al.* (2005); Løvvik *et. al.* (2002)). Então, determina-se os valores ideais dos parâmetros de interação que melhor reproduzem as três curvas.

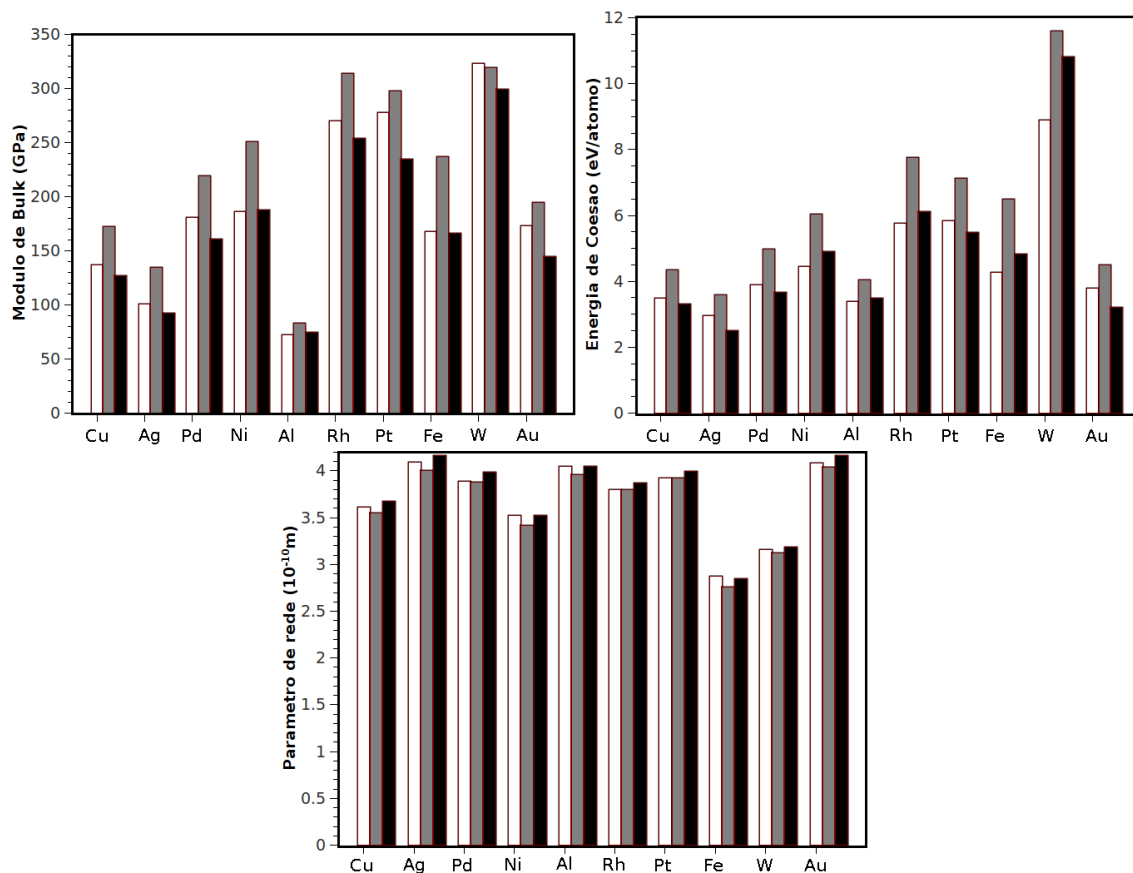
Como último teste de validade dos novos parâmetros da tabela 2.5, a variação em energia quando um átomo de Pd segrega do centro de um icosaedro perfeito composto de 54 átomos de Ag e uma impureza de Pd até sua superfície foi realizado. O resultado obtido está mostrado na tabela 2.6, onde se pode notar a melhora qualitativa e quantitativa dos novos parâmetros comparados aos resultados por DFT da literatura (Kim *et. al.* (2007)).

**Tabela 2.6:** Energia (em eV) de uma impureza de Pd em um icosaedro de Ag com 3 camadas (55 átomos) em função da posição da impureza, que pode estar no centro, na segunda camada ou na superfície (vértice). Os resultados por DFT foram retirados da literatura (Kim *et. al.* (2007)).

	Original	Novo	DFT
$E_{centro}$	0.00	0.00	0.00
$E_{segunda}$	-0.06	0.15	0.27
$E_{vertice}$	0.45	0.89	0.82

## 2.3 Validação da DFT

A validação e os testes apresentados na seção anterior supõe que os resultados obtidos por DFT são precisos o suficiente para constituírem um modelo de comparação, a ser atingido pelos modelos semi-empíricos. No entanto, como mencionado na seção 1.3, o DFT também é uma teoria que utiliza diversas aproximações, incluindo a limitação de fornecer, em princípio, apenas a energia de um sistema em uma determinada configuração, desconsiderando quaisquer efeitos termodinâmicos. Por isso, sempre que possível, uma análise da precisão do DFT em comparação a resultados experimentais já conhecidos também é realizada, de uma forma similar como a descrita em seguida. Iremos focar nos metais de transição, mas é importante enfatizar que a DFT é aplicável, em princípio, a quaisquer elementos da tabela periódica.



**Figura 2.4:** Resultados experimentais (barras branca), por DFT-LDA (barra cinza) e por DFT-GGA (barra preta) para o parâmetro de rede (em Å), energia de coesão (em eV) e módulo de Bulk (GPa).

Como na parametrização dos métodos semi-empíricos algumas propriedades de equilíbrio de cristais puros são geralmente utilizadas, é de grande interesse compararmos as previsões do DFT para o parâmetro de rede ( $a_e$ ), módulo de Bulk (B) e energia de coesão ( $E_c$ ) comparados também a resultados experimentais da literatura (Kittel (2005); Ashcroft *et. al.* (1976)). O histograma da figura 2.4 apresenta esta comparação para diversos metais da tabela periódica. Estes cálculos foram realizados utilizando as otimizações de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA) e Perdew-Zunger (LDA) para cada elemento do gráfico<sup>1</sup>.

A primeira coisa que podemos notar, analisando os resultados da figura 2.4, é que

<sup>1</sup>PPs adquiridos na página <http://www.quantum-esspresso.org/pseudo.php>

os resultados por DFT são similares aos experimentais dentro de um desvio de:  $\pm 2\%$  para o parâmetro de rede;  $\pm 20\%$  para a energia de coesão e  $\pm 20\%$  para o módulo de Bulk. Os maiores desvios ocorrem na determinação da energia de coesão de metais com grande número atômico, como ouro e tungstênio. As duas principais razões para estes desvios são as limitações do DFT em si em conjunto com uma limitação do método de ondas planas na determinação da energia de átomos isolados, valor este necessário na avaliação da energia de coesão. Também podemos notar que a aproximação LDA tende a subestimar o valor de  $a_e$  e superestimar os valores de  $E_c$  e  $B$ , sendo que o comportamento inverso é obtido para o caso GGA. Este resultado já foi mencionado um número considerável de vezes na literatura (Kim *et. al.* (2004)). Por último nota-se que, de uma forma geral, o GGA oferece um acordo quantitativo melhor que o LDA para os metais de transição de interesse deste trabalho. O fato das três propriedades fundamentais de equilíbrio serem razoavelmente bem descritas pelo DFT, especialmente se um PP do tipo GGA for utilizado, justifica sua utilização na parametrização de métodos como o BFS e o RGL, como exemplificado nas duas últimas seções.

Uma outra propriedade que pode ser analisada é o momento magnético de um cristal. Este magnetismo espontâneo é devido ao fato de uma ou mais bandas de um cristal estarem parcialmente ocupadas, com os elétrons dessas bandas incompletas emparelhados. Ele é observado em alguns cristais puros como ferro, cobalto e níquel. Na tabela 2.7 o momento magnético previsto por DFT comparado ao valor da literatura (Billas *et. al.* (1994)) é mostrado. Novamente um bom acordo foi obtido, com desvios menores que  $\pm 5\%$ .

**Tabela 2.7:** Momento magnético por átomo de um cristal perfeito de Ni, Fe e Co a 0K.

Elemento	Momento magnético( $\mu_B$ )	
	DFT	Experimento
Ni	0.60	0.61
Fe	2.23	2.22
Co	1.80	1.71

Todos os cálculos apresentados nesta tese foram realizados usando PPs com 10-15 elétrons na valência. Ao se calcular a energia de ionização de um átomo qualquer é importante determinar até quando a aproximação do PP de substituir os elétrons do núcleo por um potencial médio é válida. Na tabela 2.8, a primeira, segunda e terceira energias de ionização de três metais diferentes é mostrada. Desta tabela, podemos concluir que nossa implementação da DFT descreve corretamente, dentro

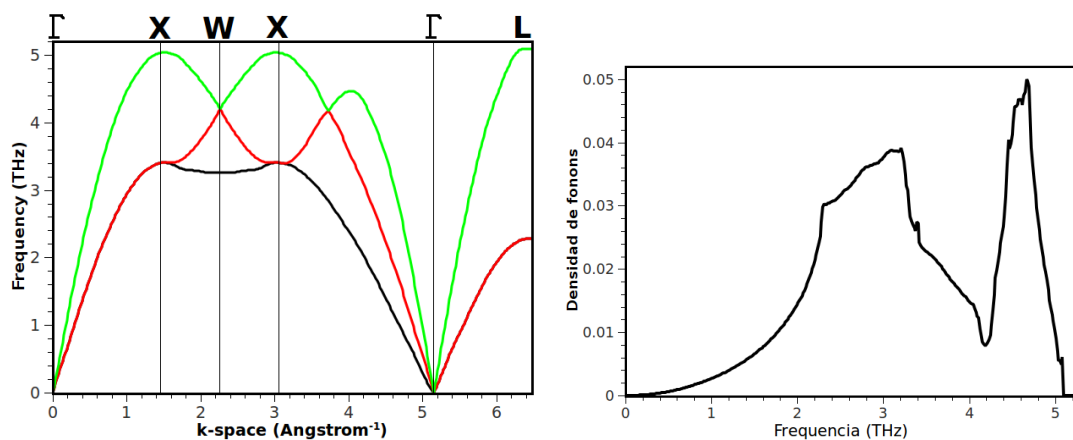
de 20% de desvio, os valores experimentais para a primeira e segunda energias de ionização. No entanto, da terceira em diante, o DFT superestima estes valores consideravelmente. Isto mostra que, após a remoção de três ou mais elétrons, a reestruturação eletrônica destes metais se dá de maneira mais complexa que um simples rearranjo dos elétrons de camadas mais externas, sendo necessário utilizar um PP que leve em conta um número maior de elétrons na camada de valência.

**Tabela 2.8:** Primeira, segunda e terceira energias de ionização. Cálculos realizados usando os mesmos PPs usados para gerar os dados da figura 2.4. Resultados experimentais retirados da página da web [www.webelements.com](http://www.webelements.com).

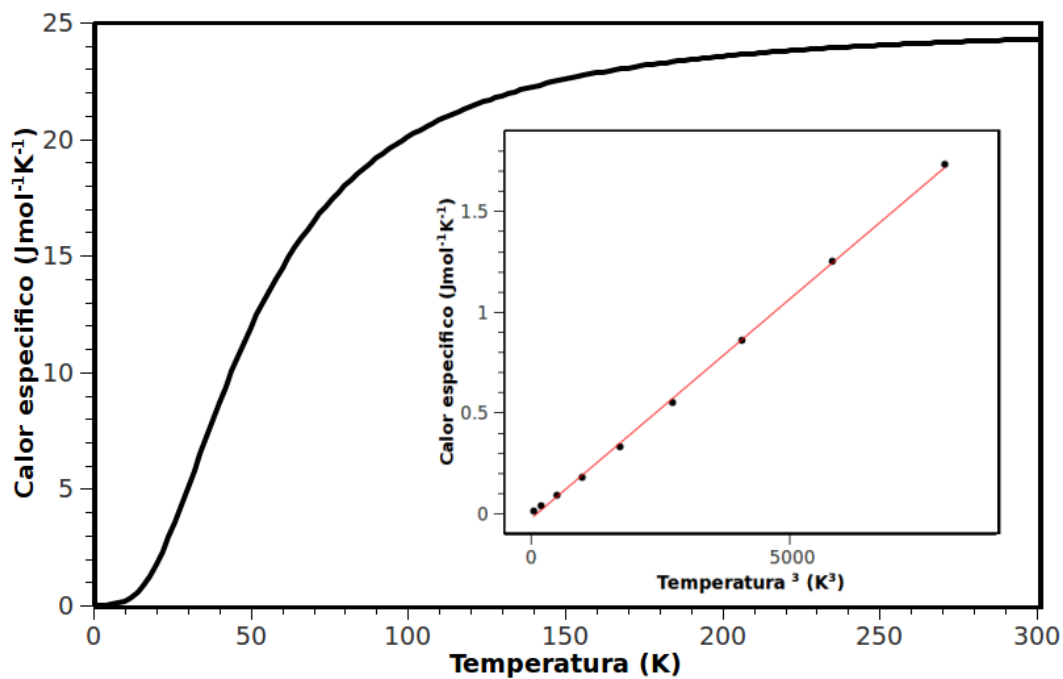
Elemento	Energias de ionização (eV)					
	Primeira		Segunda		Terceira	
	DFT	Experimento	DFT	Experimento	DFT	Experimento
Cu	6.30	7.75	21.68	20.36	50.34	36.97
Ag	6.08	7.60	22.35	21.53	48.17	34.95
Zn	7.72	9.42	21.15	18.02	52.32	39.86

Por último, mostramos uma breve análise por DFT da dispersão de fônons para alguns metais nobres. Na figura 2.5 um gráfico desta dispersão para um cristal de Ag perfeito é mostrado para todas as direções de alta simetria do cristal. Na mesma figura 2.5, a densidade de fônons em função da frequência  $\omega$  é também mostrada, onde encontra-se, aproximadamente, um pico  $\omega \approx 3.0THz$ , correspondentes aos modos transversais e um pico em  $\omega = 4.6THz$  correspondente ao modo longitudinal. O primeiro pico é consideravelmente mais largo e menos bem definido, por representar a sobreposição dos modos transversais que são degenerados em algumas direções do espaço recíproco. Do gráfico de dispersão podemos avaliar a variação do calor específico em função da temperatura, como mostrado na figura 2.6. Deste gráfico, avaliou-se a temperatura de Debye  $\Theta_D$  usando a inclinação da curva de calor específico no limite de temperaturas baixas ( $1K < T < 25K$ ) (Kittel (2005); Ashcroft *et. al.* (1976)). O valor calculado para a temperatura de Debye do cristal de cobre está mostrado na tabela 2.9, junto com o obtido para outros três metais nobres, Pd, Ag e Au. Apesar de termos encontrado um desvio de até  $-10\%$  comparado aos valores experimentais da literatura (Kittel (2005)), o comportamento qualitativo esperado foi reproduzido. O fato do valor experimental ter sido subestimado se deve principalmente a aproximação GGA superestimar o parâmetro de rede para esses quatro metais, o que acarreta em uma célula unitária com volume maior e uma frequência de vibração menor.

De uma forma geral a DFT descreve, dentro de um desvio de até 20%, uma vasta



**Figura 2.5:** Curva de dispersão e densidade de fônons para um cristal de Ag perfeito. Comparado a resultados por espalhamento inelástico de nêutrons (Nicklow *et. al.* (1967)), desvios de até 5% são encontrados.



**Figura 2.6:** Calor específico em função da temperatura do cristal de Ag. A reta em destaque representa o limite de baixa temperatura, quando o calor específico pode ser representado por uma função do tipo  $C_V \propto T^3$ .

**Tabela 2.9:** Temperatura de Debye (em K) calculados usando curvas de dispersão e calor específico similares as curvas mostradas em 2.5 e 2.6.

Elemento	Temperatura de Debye(K)	
	DFT	Experimento
Au	151	165
Ag	215	225
Pd	250	274
Cu	316	343

gama de propriedades dos metais de transição. No entanto, é sempre importante fazer comparações adicionais, sempre que possível, de forma a determinar não só a precisão, mas também as limitações intrínsecas ao método, que não podem ser corrigidas com diferentes escolhas de PP ou diferentes metodologias.



# Resultados

---

Do ponto de vista de modelagem computacional, o ponto de partida no estudo de uma NP ou de uma superfície é a determinação de sua estrutura, o que inclui seu arranjo químico e espacial. NPs podem apresentar, em princípio, quaisquer geometrias, desde fragmentos cristalinos do cristal de volume a formas não cristalinas como icosaedros, decaedros e poli-icosaedros (Baletto *et. al.* (2005); Rossi *et. al.* (2004); Ferrando *et. al.* (2008a)). Superfícies também possuem inúmeras variações em sua geometria, dependendo do ângulo em que se cortou o cristal para se formá-la e/ou da reconstrução apresentada. Além do arranjo espacial, o ordenamento químico de uma superfície ou de uma NP pode apresentar uma grande variedade de padrões, como uma distribuição aleatória, ordenada ou até uma separação completa de fases (Ferrando *et. al.* (2008a)). Estes padrões dependem dos elementos envolvidos e de suas respectivas concentrações.

Nos três capítulos seguintes, as ferramentas teóricas apresentadas e testadas nos dois capítulos anteriores são utilizadas na determinação estrutural de alguns tipos de nanopartículas puras e bimetálicas e também em ligas de superfície. A escolha de qual técnica é utilizada em qual sistema foi feita levando em conta a precisão, poder e tempo computacionais exigidas por cada uma. Por serem métodos semi-empíricos, o BFS e o RGL foram utilizados em sistemas maiores, onde pelo menos 200 átomos são necessários para descrever o sistema em questão. Os resultados dos estudos feitos com cada método estão apresentados nos capítulos 3 e 4, respectivamente. A DFT, por ter um custo computacional mais alto, foi utilizada apenas para validar os dois métodos semi-empíricos. Contudo, em sistemas cuja a precisão exigida é maior que a apresentada pelos métodos semiempíricos, a DFT foi exclusivamente utilizada. O estudo destes sistemas está apresentado no capítulo 5.

## Capítulo 3

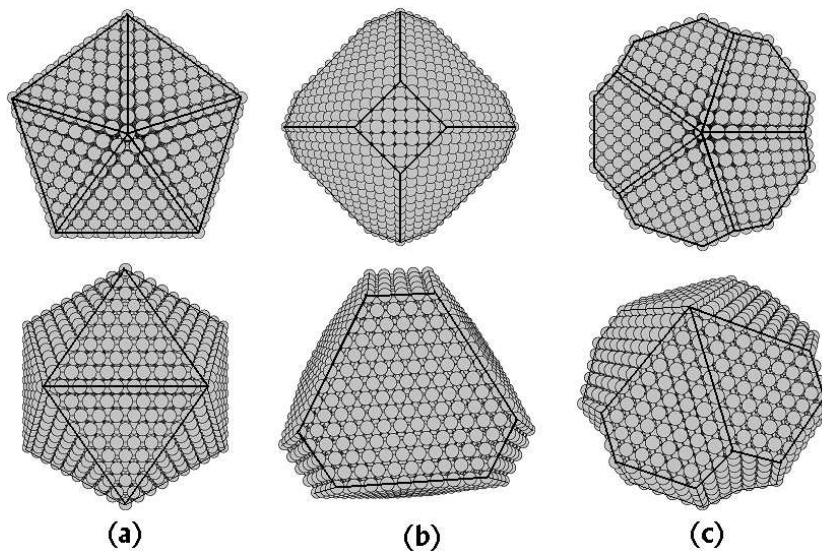
---

### Estudos por BFS

Os três trabalhos apresentados a seguir foram estudados exclusivamente com o método BFS. Para o trabalho sobre nanopartículas (NPs) de Ag-Au, os parâmetros utilizados apresentados na tabela 2.3 foram determinados utilizando, como referência, cálculos por primeiros princípios da literatura (Negreiros *et. al.* (2007b)). Já para os dois trabalhos restantes, a parametrização dos elementos Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au foi feita utilizando exclusivamente dados experimentais, e seus valores podem ser encontrados nas tabelas 2.1 e 2.2.

#### 3.1 Nanopartículas livres de Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au

Atualmente, dentre as possíveis aplicações de NPs, a mais importante delas está ligada ao seu uso em catálise nas áreas de medicina e biofísica, dentre outros. O tamanho delas é responsável, por exemplo, por propriedades óticas muito diferentes dos seus respectivos cristais de volume, mantendo ao mesmo tempo outras mesmas características como resistência a oxidação ou afinidade com um determinado elemento químico. No entanto, para se entender e aperfeiçoar o processo de catálise, é vital um bom entendimento da estrutura da superfície deste sistema, a parte da NP que é de fato a responsável por grande parte de suas características. Neste trabalho



**Figura 3.1:** Duas vizões diferentes das 3 geometrias consideradas: um icosaedro com 10 camadas é mostrado em (a); um octaedro (18,4) truncado de forma a eliminar os efeitos de ponta é representado em (b); um decaedro de Marks (6,4,4), que é caracterizado por três índices correspondentes a duas maneiras diferentes de otimizar sua energia, é mostrado em (c).

(Negreiros *et. al.* (2007a)), a ECT foi aplicada no estudo das propriedades estruturais de NPs puras de Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au utilizando o software desenvolvido no laboratório de física de superfícies, como mencionado no capítulo 2. Variou-se o diâmetro médio de cada nanopartícula de 0.5 a 6nm (de 10 a 5500 átomos), e três geometrias diferentes foram consideradas: a icosaédrica, a decaédrica e a octaédrica. A figura 3.1 mostra a forma de cada geometria: em (a), vemos um icosaedro de 10 camadas que possui 20 faces na direção (111) (a face menos energética para metais nobres com simetria *fcc*) e também uma grande tensão interna; em (b), um octaedro truncado com 18 átomos de extensão entre um vértice e truncado nas últimas 4 camadas é mostrado, geometria esta que não apresenta tensão interna devido a sua perfeita simetria *fcc* e expõe 8 faces (111) e 6 faces (100); em (c), um decaedro de Marks com 6 átomos na direção perpendicular ao eixo principal, 4 na direção paralela e com uma reentrância de 4 camadas atômicas é ilustrado, geometria esta que possui diversas facetas (111) e (100).

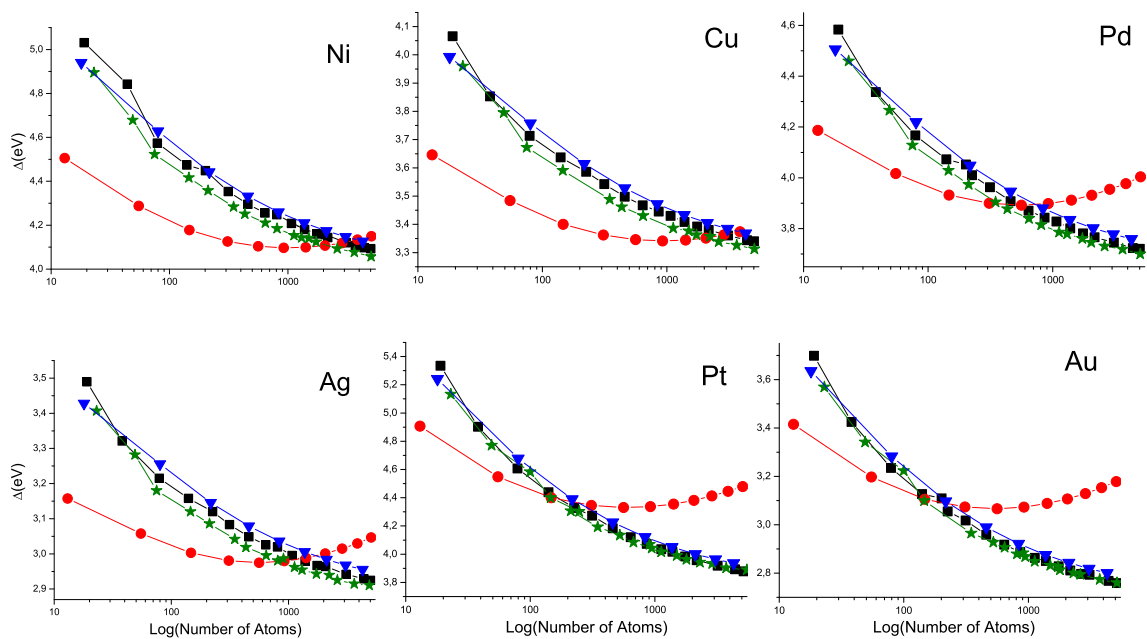
A idéia central consiste em comparar a energia destas geometrias, que são as mais comumente apresentadas pelas nanopartículas metálicas (Baletto *et. al.* (2005)), determinando qual geometria é mais provável de ser sintetizada. Como a estabilidade de uma certa geometria está diretamente relacionada com o tamanho da

nanopartícula, a energia é determinada em função do número total de átomos. Para as duas geometrias onde é permitido truncamento, o octaedro e o decaedro, um estudo sobre como este truncamento afeta a energia total foi feito para que apenas os octaedros e decaedros menos energéticos fossem incluídos na análise. Além disso, para cada espécie atômica, geometria e tamanho da nanopartícula, permitiu-se ainda que o sistema relaxasse, processo que consistiu em repetir milhares de vezes (até a energia atingir um valor estático) o deslocamento de uma das 3 coordenadas retangulares de um átomo qualquer sorteado em  $0.05\text{Å}$ , aceitando a mudança caso ela fosse energeticamente favorável.

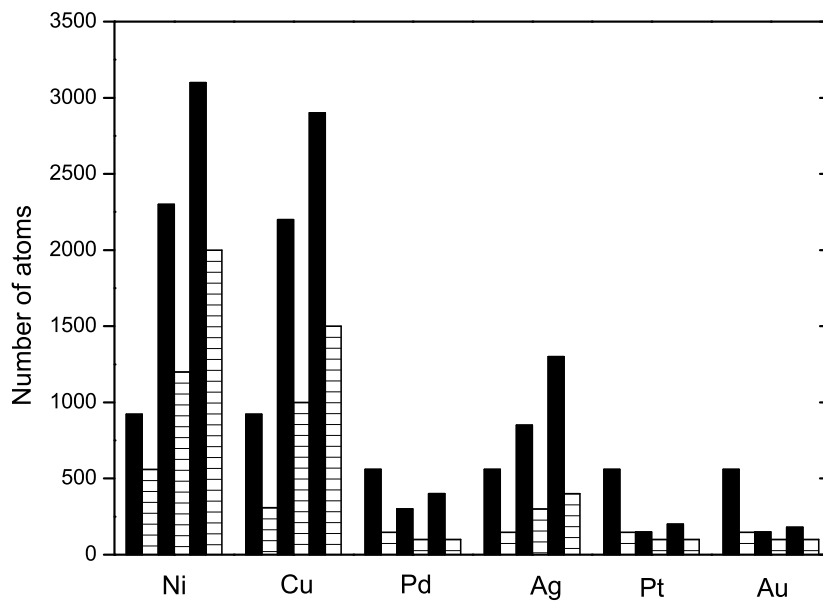
Para comparar a energia de duas nanopartículas de diferentes tamanhos, o parâmetro  $\Delta$  previamente definido na literatura (Baletto *et. al.* (2005)) foi utilizado. Este parâmetro representa aproximadamente a energia da nanopartícula contida em sua superfície sendo dado pela equação  $\Delta = E/N_{at}^{2/3}$ , onde E é a energia dada pela ECT e  $N_{at}$  o número total de átomos. A figura 3.2 mostra 4 curvas representando a variação de  $\Delta$  com o número de átomos para os seis metais nobres estudados e para as 3 geometrias mencionadas. Desta figura, observamos inicialmente o comportamento geral da curva referente ao icosaedro (círculos): para tamanhos pequenos, esta configuração é sempre a menos energética, comportamento que rapidamente se inverte à medida que o número de átomos aumenta. Comparando o comportamento das curvas do decaedro (quadrados) e octaedro (estrelas), vemos que há pouca diferença entre elas, exceto pelo fato de que a curva do decaedro é um pouco menos energética que a do octaedro em quase todo o intervalo.

Cálculos idênticos aos feitos nesse trabalho também foram realizados com uma outra técnica teórica, a Dinâmica Molecular (MD) (Baletto *et. al.* (2005)), e curvas similares às mostradas na figura 3.2 foram traçadas. Com o intuito de comparar as previsões dos dois métodos, o histograma mostrado na figura 3.3 foi gerado. Nele, os valores do número de átomos quando a curva do icosaedro atinge um mínimo de energia ( $N_{\Delta}^{Ih}$ ), quando esta curva cruza a do decaedro ( $N_{Ih \rightarrow Dh}$ ) e quando cruza a do octaedro  $N_{Ih \rightarrow Dh}$  são comparados diretamente para as duas teorias. Qualitativamente, há total acordo entre as teorias, mas uma análise quantitativa revela que os valores da energia das NPs previstos pela ECT são sempre consideravelmente maiores comparados aos da MD. Isto mostra que a ECT prevê um ganho energético menor devido à tensão interna do icosaedro, o que resulta numa curva  $\Delta \times N_{at}$  com menor concavidade.

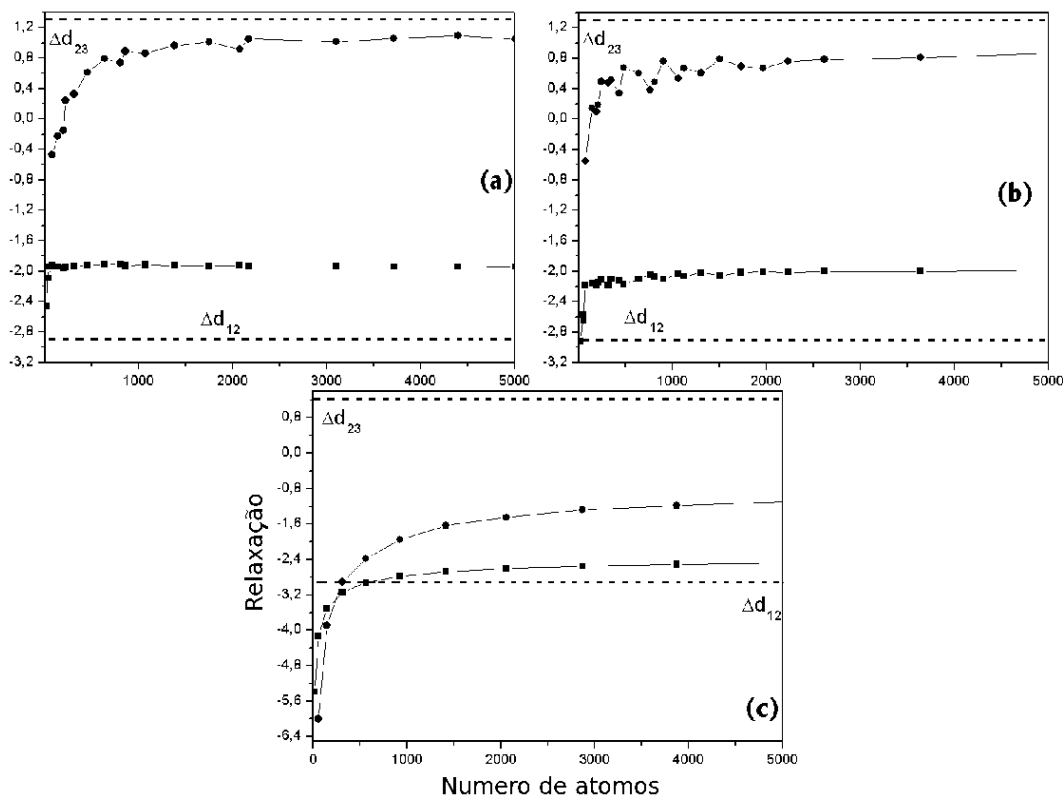
As relaxações médias entre as primeira-segunda ( $\Delta d_{12}$ ) e segunda-terceira ( $\Delta d_{23}$ ) camadas também foram avaliadas, efetuando uma média das distâncias entre as diferentes faces da NP. A figura 3.4 mostra como os valores de  $\Delta d_{12}$  e  $\Delta d_{23}$  variam com o número de átomos para uma NP de Ni. Para tamanhos pequenos, nota-se



**Figura 3.2:** Variação da energia  $\Delta$  com o número de átomos para os seis metais nobres estudados. Círculos, quadrados, estrelas e triângulos representam icosaedros, decaedros, octaedros e decaedros em forma de estrela, respectivamente. Dessas curvas, os valores de  $N_{\Delta}^{Ih}$ ,  $N_{Ih \rightarrow Dh}$  e  $N_{Ih \rightarrow Oct}$  puderam ser calculados para cada metal.



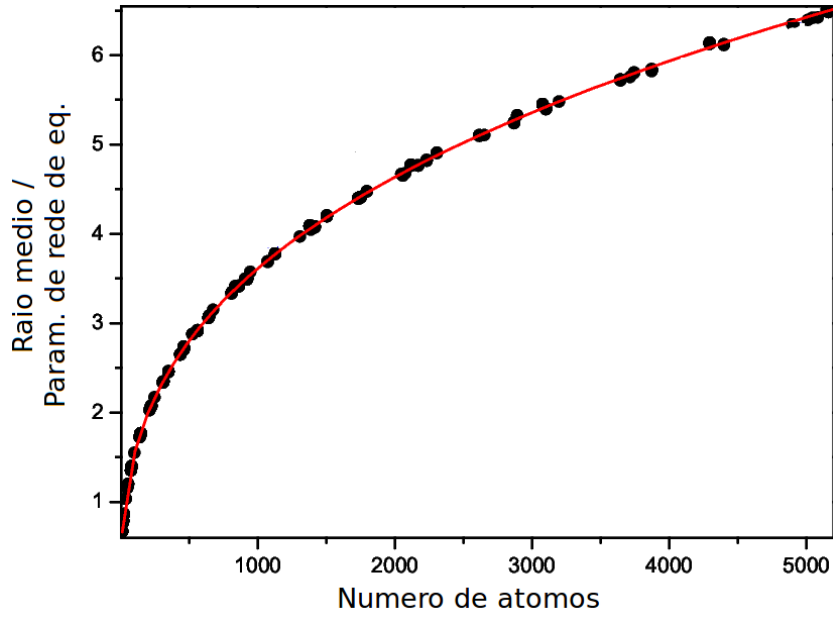
**Figura 3.3:** Histograma comparando os resultados deste trabalho com cálculos por Dinâmica Molecular encontrados na literatura (Baletto *et. al.* (2005)). Da esquerda pra direita estão os resultados de  $N_{\Delta}^{Ih}$ ,  $N_{Ih \rightarrow Dh}$  e  $N_{Ih \rightarrow Oct}$  previstos pela ECT (colunas pretas) e pela MD (colunas branco com listras). Nota-se que o comportamento qualitativo é o mesmo, mas quantitativamente todos os valores da ECT são maiores que os da MD.



**Figura 3.4:** Relaxação média (em %) entre a primeira e segunda camadas ( $\Delta d_{12}$ , quadrados) e segunda e terceira camadas ( $\Delta d_{23}$ , círculos) de NPs de Ni em porcentagem da distância de bulk. Para as 3 geometrias, octaedro(a), decaedro(b) e icosaedro(c), os valores de  $\Delta d_{12}$  e  $\Delta d_{23}$  estão próximos aos valores de  $\Delta d_{12}$  e  $\Delta d_{23}$  de uma superfície (111) infinita e perfeita, representados pela linha pontilhada.

que esta variação é considerável até aproximadamente 2000 átomos, quando  $\Delta d_{12}$  e  $\Delta d_{23}$  estabilizam em um valor próximo ao de uma superfície (111) perfeita e infinita, representado pela linha pontilhada (Negreiros *et. al.* (2007a)). Isto mostra que, pelo menos para um número de átomos menor que 5000 átomos, os efeitos de borda e a presença mesmo que discreta de outras facetas não podem ser desconsideradas em uma análise de distâncias médias entre as cascas da NP.

Por último, uma análise do raio médio de cada nanopartícula em função do número de átomos foi feito. Calculando o raio médio de todas as geometrias menos energéticas para todas as espécies atômicas, um gráfico de  $R_{avg}/a_e \times N_{at}$  ( $a_e$  é o parâmetro de rede de volume do elemento em questão) foi gerado como representado



**Figura 3.5:** Raio médio de uma NP dividido pelo parâmetro de rede de volume atômico para as geometrias mais estáveis (círculos cheios) em função do número de átomos da NP. A curva é descrita pela equação 3.1.

na figura 3.5. Cada círculo representa uma geometria e uma espécie diferente. A curva formada por esses pontos pode ser muito bem descrita pela seguinte equação:

$$\frac{R_{avg}}{a_e} = A + BN_{at}^C, \quad (3.1)$$

onde os parâmetros ajustados  $A$ ,  $B$  e  $C$  valem  $A = (-0.193 \pm 0.008)$ ,  $B = (0.354 \pm 0.003)$  e  $C = (0.344 \pm 0.001)$ . Como metade da distância entre primeiros vizinhos vale  $0.35a_e$ , o tamanho de apenas um átomo está razoavelmente bem descrito por essa fórmula. Também o valor do parâmetro  $C$  é razoável, se considerarmos que, para uma esfera perfeita,  $N_{at} \propto R_{avg}^3$  e portanto  $C$  valeria 0.333. A equação 3.1 proporciona uma maneira de fácil determinação do raio em função do número de átomos, mas não leva em conta vacâncias e outras formas geométricas mais complexas. Além disso, como todas as seis espécies atômicas seguem a mesma fórmula, sugere-se que o valor destes parâmetros, especialmente o de  $C$ , esteja associado à simetria *fcc* de cada elemento.

Em resumo, a ECT foi aplicada no estudo da estabilidade de nanopartículas de seis metais nobres em função do tamanho delas e de sua geometria. Os resultados



obtidos confirmam que geometrias icosaédricas são energeticamente mais estáveis para nanopartículas pequenas, e que decaedros são as formas menos energéticas para tamanhos médios, sendo um pouco mais estáveis que octaedros. Invariavelmente, octaedros sempre se tornam mais estáveis a partir de um determinado número de átomos. Comparando as previsões deste trabalho para o número de átomos nos pontos de cruzamento ( $N_{Ih \rightarrow Dh}$  e  $N_{Ih \rightarrow Oct}$ ) e de mínimo ( $N_{\Delta}^{Ih}$ ) das curvas de cada geometria com resultados por Dinâmica Molecular encontrados na literatura, um bom acordo qualitativo foi obtido. Quantitativamente notou-se que a ECT prevê valores significativamente maiores. Em uma análise das distâncias médias interplanares para cada geometria, notou-se que elas estabilizam a partir de 2000 átomos, e que ficam próximas aos valores de uma superfície (111) perfeita e infinita. Por último, uma análise do tamanho de todas as nanopartículas foi feita e uma simples relação entre o raio médio e o número de átomos pode ser feita. Esta relação, dada pela equação 3.1, é geral para todos os elementos e todas as geometrias mais estáveis encontradas.

## 3.2 Caracterização de nanopartículas de Ag-Au

Não apenas NPs puras apresentam propriedades interessantes altamente dependentes de sua estrutura, mas também NP de ligas metálicas. As propriedades destes sistemas são determinadas tanto pelo seu tamanho e estrutura quanto pela composição de cada um de seus constituintes e sua caracterização é um desafio para qualquer técnica teórica ou experimental. Em especial, nanopartículas de Ag-Au já foram sintetizadas por diferentes técnicas experimentais, e foi obtido que o tamanho, a geometria e a composição destas dependem fortemente das condições de preparação. Diversos modelos foram sugeridos na tentativa de explicar suas características, mas nenhuma delas se propôs a explorar todas as propriedades com uma única metodologia. Este trabalho (Negreiros *et. al.* (2007b)) consistiu em analisar os processos dominantes na formação de uma nanopartícula de Ag-Au, pelo uso exclusivo do método BFS. O sistema foi estudado em conjunto com Dr. Bozzolo durante sua visita ao laboratório de Física de Superfícies da UFMG e, nesta ocasião, seu programa *Adware tools for alloy design* foi utilizado para efetuar todos os cálculos e gerar os gráficos aqui apresentados.

Neste estudo, a metodologia consistiu em inicialmente montar várias células com diferentes concentrações de Ag e Au (Ag,  $Ag_{75}Au_{25}$ ,  $Ag_{50}Au_{50}$ ,  $Ag_{25}Au_{75}$ , Au) em configurações aleatórias, com seis faces expostas na direção (100) formando um cubo quase perfeito e com um número de átomos variando de 432 a 3456 átomos.

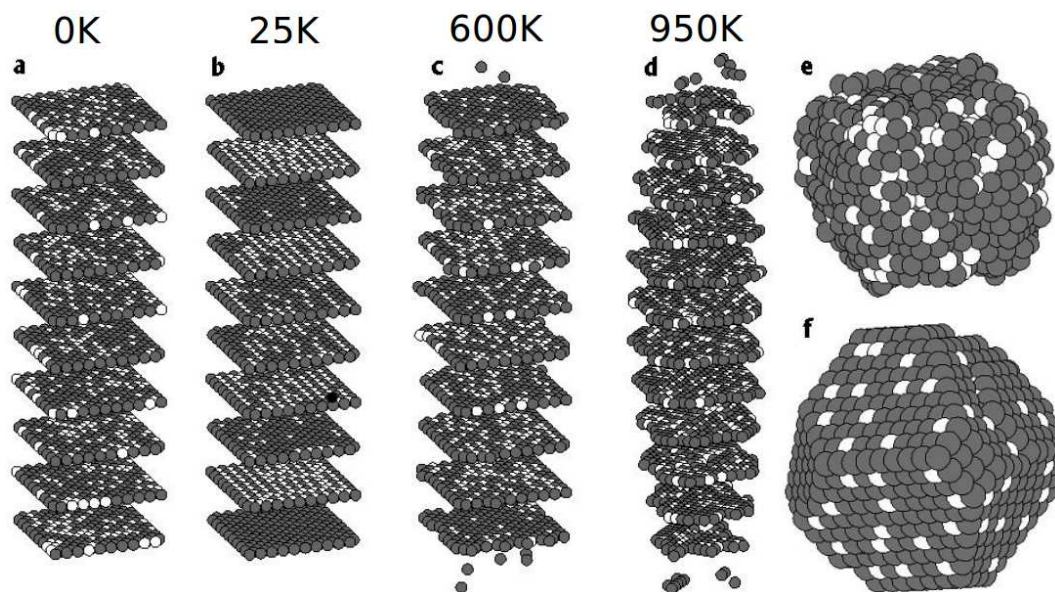
Cada célula foi submetida a uma simulação que consistia em aumentar lentamente a temperatura do sistema <sup>1</sup> até um certo valor depois que uma configuração de equilíbrio fosse atingida. Para cada iteração dada ao sistema a uma temperatura fixa, foi permitido que um átomo da célula trocasse de lugar ou ocupasse uma vacância que estivesse a uma distância de um primeiro vizinho de seu sítio atual caso essa troca fosse energeticamente aceitável, seguindo os critérios de uma simulação de Monte Carlo Metropolis. A cada 10000 (350000 para o caso maior) iterações, o parâmetro de rede global é otimizado e a temperatura é aumentada em 25K. Variando-se a temperatura de 0K a 1200K, a dependência da distribuição atômica e do formato da nanopartícula em função da temperatura foi estudada.

A figura 3.6 mostra o resultado da aplicação desta metodologia no estudo de uma nanopartícula de  $Au_{25}Ag_{75}$  com 2000 átomos. A configuração inicial a 0K é mostrada na figura (a). Em (b), para um temperatura  $T = 25K$ , um ordenamento  $AuAg_3$  tipo  $L1_2$  no núcleo pode ser visto juntamente com uma forte tendência da prata a segregar para a superfície pode ser visto. Este ordenamento, no entanto, é desfeito rapidamente quando a temperatura atinge valores maiores que 75K. Para  $T > 400K$ , a forma cúbica da partícula é quebrada quando átomos de Ag e Au começam a se rearranjar na superfície, como mostra a figura (c) para  $T = 650K$ . Para temperaturas ainda maiores, sinais de facetamento se tornam evidentes, e a tendência da superfície ser quase completamente preenchida por prata se mantém. A figura (d) mostra a configuração de equilíbrio para  $T = 950K$ , onde vacâncias térmicas no núcleo da partícula podem ser vistas. Como caráter ilustrativo, a figura (e) mostra a visão compacta da nanopartícula, i.e., sem o alongamento das distâncias entre planos. Na tentativa de buscar o mínimo global de energia para este sistema, uma simulação de Monte-Carlo foi realizada permitindo troca entre átomos localizados em quaisquer locais da célula, aquecendo e esfriando (de 1200 a 0K) sucessivas vezes até que a energia atingisse um valor mínimo estável. O resultado desta simulação é mostrado na figura 3.6f, onde pode ser visto que a nanopartícula mais estável é quase toda coberta por prata e possui uma geometria similar a de um octaedro truncado.

Como mencionado anteriormente, o método BFS permite uma análise das contribuições das energias de “strain” e químicas na energia total do sistema. A figura 3.7 mostra o resultado desta análise energética em função da temperatura para células de  $Ag_{50}Au_{50}$  com dois tamanhos diferentes, 432 e 3456 átomos. A primeira

---

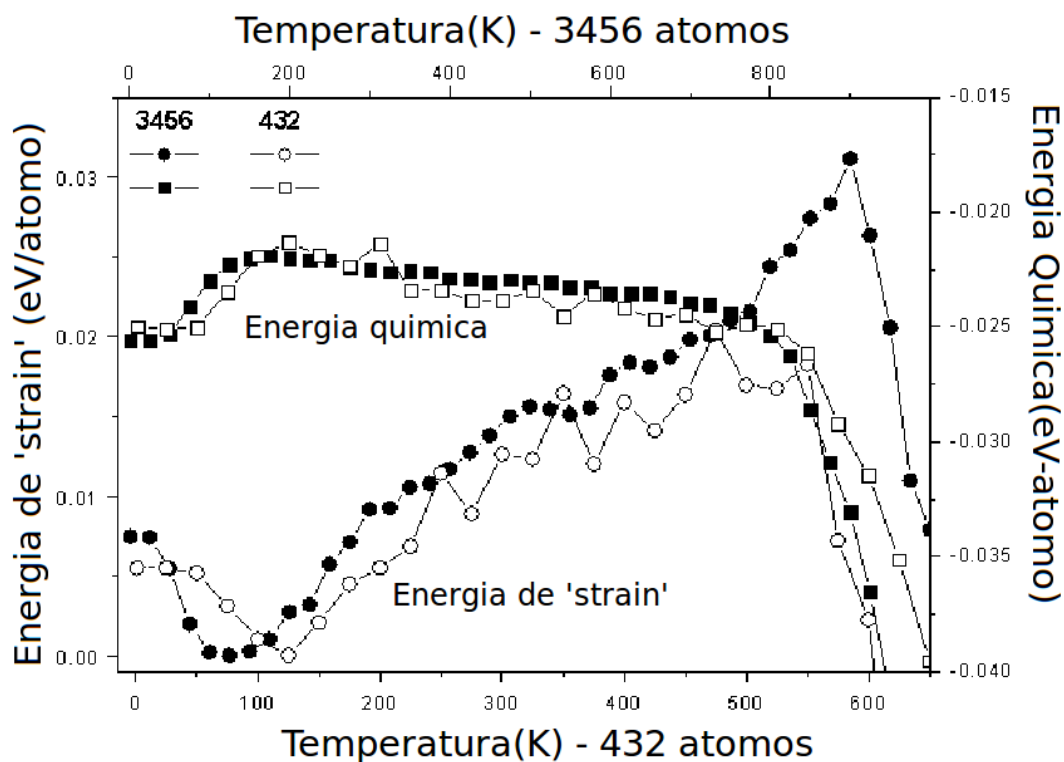
<sup>1</sup>Em toda esta tese, o termo “temperatura” faz referência ao termo “KT” da simulação de Monte Carlo Metropolis( $e^{-\Delta E/KT}$ ), e é comparado diretamente tanto a energias de formação por átomo quanto a energias de superfície por área. Portanto, este termo não carrega nenhum significado físico em seu valor em si, apenas na sua variação.



**Figura 3.6:** Estados intermediários de uma simulação de uma nanopartícula de  $Au_{25}Ag_{75}$  com 2000 átomos inicialmente em formato aproximado de um cubo e com uma distribuição aleatória de Ag e Au. A simulação consiste em aquecer este sistema de 0K até 1200K em passos de 25K, permitindo que o sistema atinja uma configuração de equilíbrio em cada temperatura. A configuração inicial é mostrada na figura (a), onde a distância entre planos foi alongada para facilitar a análise. Em (b), a configuração de equilíbrio para  $T = 25K$  é mostrada onde pode ser visto um ordenamento  $AuAg_3$  tipo  $L_{12}$  no núcleo da nanopartícula, com uma forte tendência da prata a segregar para a superfície. Para uma  $T = 600K$ , a figura (c) mostra o início de um facetamento na superfície, que pode ser visto com mais clareza na figura (d) para  $T = 950K$ , juntamente com o aparecimento de vacâncias térmicas no núcleo. Figura (e) mostra a forma compacta da configuração representada em (d), e a figura (f) mostra a configuração de menor energia obtida executando uma simulação de Monte-Carlo que permitisse trocas entre quaisquer átomos da célula, não importando a distância entre eles, buscando portanto o mínimo global da energia. Átomos de prata e ouro são representados por esferas cinzas e brancas, respectivamente.

coisa que pode ser notada é a semelhança entre as curvas de energia química e de “strain” para os dois tamanhos, exceto talvez por uma diferença de fase na temperatura. Segundo, como mencionado no parágrafo anterior referente à figura 3.6 pode ser detalhadamente analisada por este gráfico. Para baixas temperaturas ( $< 75K$ ), a energia química está num mínimo local devido ao ordenamento  $L1_0$  no núcleo da nanopartícula. A medida que a temperatura aumenta, o ordenamento é completamente desfeito e a energia química atinge um máximo correspondente ao baixo número de ligações Au-Ag existentes, relacionados à migração de Ag para a superfície: em contrapartida, a energia de “strain” atinge um mínimo local, sendo favorecida por esta mesma migração. A energia de “strain” volta a subir com o aumento da temperatura, devido ao início da reconstrução da superfície e à segregação de Ag de volta ao núcleo, aumentando novamente o número de ligações Ag-Au e diminuindo a energia química. Finalmente, quando a temperatura atinge o valor de 550K (900K para a partícula maior), devido à completa reconstrução da superfície e ao aparecimento de uma grande quantidade de vacâncias dentro da partícula, o parâmetro de rede global reduz consideravelmente. Com essa redução entre as distâncias interatômicas, a energia química cai drasticamente com o fortalecimento das ligações químicas e a energia de “strain” também cai devido a reconstrução da superfície que favorece o aparecimento de faces (111), menos energética que faces (100). Esta evolução é comum a todas as nanopartículas estudadas, independente da distribuição e do tamanho: o que muda em cada caso é a exata quantidade de Ag na superfície, a temperatura crítica das transições do parâmetro de rede e a geometria final.

Resumindo, concluiu-se que a forma final, o tamanho e a estrutura de NPs de Ag-Au são resultado dos seguintes processos que competem entre si: redução da energia de “strain” devido à formação de faces (111) na superfície combinado a segregação de Ag para as camadas mais externas; fraco ordenamento Ag-Au no núcleo devido a um pequeno ganho energético ao se formar ligações Ag-Au; aparecimento de vacâncias térmicas que reduzem o tamanho da nanopartícula. O peso relativo de cada um desses processos depende da composição e do número total de átomos, e, apesar de comum a todos os processos de formação, cada técnica experimental favorece um mais que outros.



**Figura 3.7:** Energia de “strain” e química em função da temperatura para duas nanopartículas de AgAu de diferentes tamanhos. O comportamento de cada curva é quase independente do tamanho, exceto pela diferença em fase na temperatura e o comportamento da energia de “strain” em torno da temperatura de aparecimento de vacâncias térmicas.

### 3.3 Heteroepitaxia de Pd sobre Ni(111), Pd sobre Cu(111), Cu sobre Pd(111) e Ni sobre Pd(111)

Durante a deposição de um filme de um elemento Y sobre um substrato de outro elemento X, diferentes tipos de crescimento como camada por camada e por ilhas, além da possibilidade de formação de ligas podem ocorrer. Muitas técnicas experimentais são usadas na caracterização deste processo, como STM, LEED, RHEED e XPD. As técnicas combinadas são capazes de determinar se há formação de ligas, o tipo de crescimento, a distância média lateral dos átomos de cada camada e a distância entre estas camadas, a influência da temperatura no crescimento, dentre diversos outros fenômenos. Devido ao fato de todos esses processos ocorrerem ao mesmo tempo, num mesmo experimento, a caracterização teórica de um deles apenas já é uma tarefa extremamente difícil independente de qual método seja utilizado.

Alguns métodos teóricos já foram usados no estudo de heteroepitaxia, e todos recorrem a um certo grau de idealização do processo de crescimento. Similarmente, neste trabalho, algumas aproximações foram feitas. Considerou-se um crescimento camada por camada. A difusão é analisada para um conjunto pequeno de casos e a influência da temperatura é considerada posteriormente, através de um modelo simples. Para a determinação da energia da superfície, uma metodologia envolvendo uma célula unitária cujo tamanho depende da expansão do filme depositado foi criada. Utilizando o método BFS acoplado com o Algoritmo Genético(GA)(Goldberg (1989)), um método de busca global de mínimo de funções de muitos parâmetros, a variação da energia da superfície em função do número de camadas depositadas e da expansão lateral do filme depositado pode ser determinada, e comparações diretas com resultados experimentais foram feitas.

Apresentaremos aqui o resultado da aplicação da metodologia BFS-GA no estudo do crescimento de  $n_i$  camadas de Pd sobre Ni(111), Pd sobre Cu(111), Cu sobre Pd(111) e Ni sobre Pd(111). Nas seções seguintes, alguns dos resultados experimentais encontrados na literatura para cada sistema são mostrados. Posteriormente, detalhes dos procedimentos teóricos seguidos são dados e, por último, os resultados teóricos obtidos são apresentados e comparados com os experimentais. Todos os gráficos e resultados estão apresentados e discutidos com mais detalhes na literatura (Negreiros *et. al.* (2010a)).

### 3.3.1 Resultados Experimentais

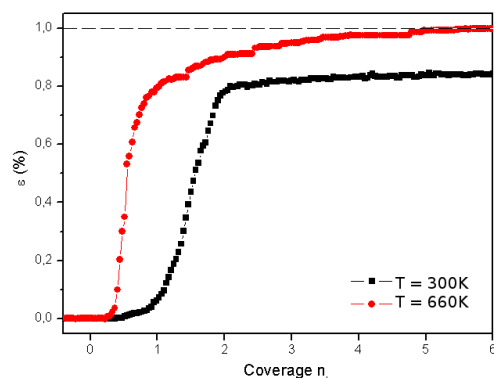
#### Pd sobre Ni(111)

S. Terada *et. al.* (Terada *et. al.* (1999)) usaram STM no estudo da deposição de 3 monocamadas de Pd sobre Ni(111). Eles descreveram um crescimento camada por camada quase perfeito, formando uma superestrutura Moiré com periodicidade na superfície de  $12 \pm 1$  átomos de paládio para cada  $13 \pm 1$  átomos de Ni. Com isso, concluíram que o crescimento não foi pseudomórfico <sup>2</sup>, mas com uma expansão lateral de  $\approx 10\%$  da distância interatômica de um cristal perfeito de Ni. Em outras palavras, o parâmetro de rede lateral do filme depositado de Pd é quase igual ao parâmetro de rede de volume deste elemento. Em outro trabalho, P. A. P. Nascente *et. al.* (Nascente *et. al.* (2008); Carazzole *et. al.* (2006)) usaram XPS, LEED e XPD na caracterização do crescimento de 1,5 monocamadas de Pd sobre Ni(111). A temperatura ambiente, os autores também relatam que o crescimento se deu em um modo camada por camada quase perfeito, formando uma distribuição mosaica bi-dimensional de ilhas de Pd com os átomos de Pd cobrindo completamente a primeira monocamada e parcialmente a segunda. Mediram o parâmetro de rede lateral do filme depositado, encontrando uma expansão de  $+2,8\%$  em comparação ao parâmetro de rede de volume de um cristal perfeito de Ni. Quando a amostra foi aquecida a  $600^\circ\text{C}$ ,  $75\%$  da superfície ficou coberta por ilhas de Pd com uma variação de  $+4,7\%$  na distância lateral e com os  $25\%$  restantes cobertos por uma liga  $Pd_{20}Ni_{80}$  crescida pseudomórfica com o substrato.

De modo a acrescentar os resultados da literatura para este sistema, o parâmetro de rede lateral em função da cobertura do filme de Pd foi monitorado por RHEED num experimento realizado no Laboratório de Superfícies e Filmes Finos da Universidade Federal de Minas Gerais, experimento este realizado nas mesmas condições de outros dois trabalhos realizados no mesmo laboratório (Paniago *et. al.* (2004); Siervo *et. al.* (2005)). O resultado desta análise está mostrado na figura 3.8 para duas temperaturas diferentes,  $300^\circ\text{C}$  e  $660^\circ\text{C}$ . O resultado de destaque desta análise está no fato de que, a  $300\text{K}$ , mesmo com 6 camadas depositadas, o valor do parâmetro de rede lateral está longe do valor de equilíbrio esperado para um filme de Pd. Este mesmo tipo de curva será reproduzida com o BFS, e comparações diretas poderão ser feitas.

---

<sup>2</sup>Um crescimento é pseudomórfico quando o filme depositado possui a mesma estrutura (periodicidade e parâmetro de rede) cristalina da superfície do substrato.



**Figura 3.8:** Resultados de uma análise por RHEED da evolução do parâmetro de rede lateral  $a_{||}$  em porcentagem do valor da diferença entre parâmetros de rede de volume de um cristal de Ni e Pd ( $\Delta a = (a_{||} - a_{Ni}) / (a_{Pd} - a_{Ni})$ ) em função da cobertura  $n_l$  a duas temperaturas diferentes, 300°C e 660°C.

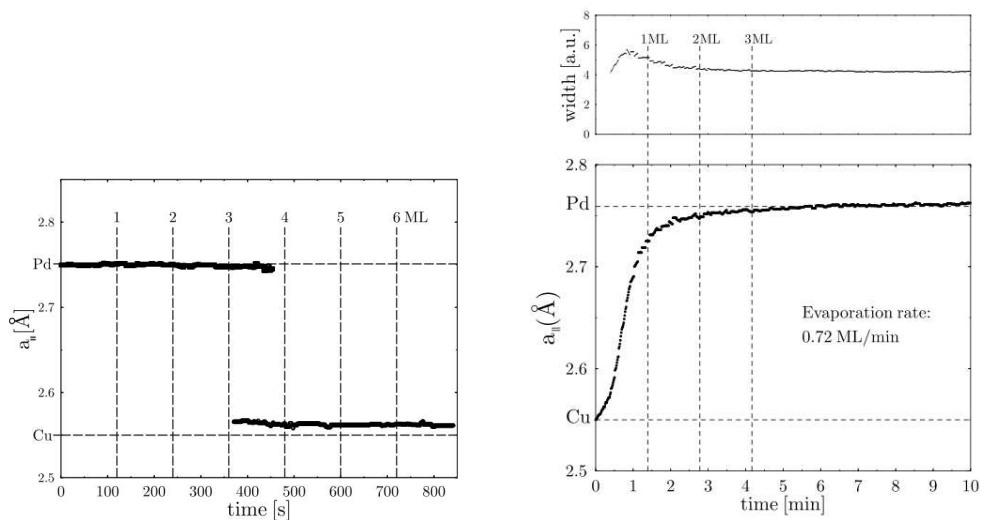
### Cu sobre Pd(111)

Em um experimento usando RHEED, A. de Siervo *et. al.* (Siervo *et. al.* (2005)) concluíram que filmes de Cu crescem num modo camada por camada quase ideal sobre a superfície de Pd(111). O crescimento é pseudomórfico para uma cobertura  $n_l$  entre 3 e 4 monocamadas(ML). Quando a cobertura ultrapassa este valor, uma compressão quase descontínua do parâmetro de rede lateral ocorre, e este assume o valor de equilíbrio do cobre. À temperatura ambiente não há indicação de formação de ligas de superfície, mas para temperaturas maiores notou-se que houve difusão de cobre. A variação de parâmetro de rede lateral em função da cobertura obtido está mostrado na figura 3.9. Em um outro trabalho de H. Li *et. al.* (Li *et. al.* (1991)), os autores usaram LEED para concluir que o o crescimento de cobre é incomensurável para coberturas maiores que 1ML, e que o filme depositado possuía ilhas e regiões onde o crescimento era aproximadamente epitaxial.

### Pd sobre Cu(111)

Um estudo por RHEED realizado por R. Paniago *et. al.* (Paniago *et. al.* (2004)), à temperatura ambiente, obteve que o filme crescido de Pd (de 0 a 10ML) ocorre num processo camada por camada. Um crescimento pseudomórfico não foi obtido nem para pequenas coberturas ( $n_l \approx 1ML$ ), e o filme de Pd atingiu seu parâmetro de rede lateral de equilíbrio para  $n_l > 2ML$ . A razão para tal comportamento foi atribuída à formação , desde o início da deposição, de uma liga Cu-Pd de superfície,





**Figura 3.9:** Resultados por RHEED da literatura (Siervo *et. al.* (2005)) para a evolução do parâmetro de rede lateral em função da cobertura para Cu sobre Pd(111)(a esquerda) e Pd sobre Cu(111)(a direita). Os dois resultados foram obtidos a temperatura ambiente e foram retirados da literatura (Paniago *et. al.* (2004); Siervo *et. al.* (2005)).

o que reduziria a tensão do filme depositado. A variação de parâmetro de rede lateral em função da cobertura obtido está mostrado na figura 3.9. Em um outro experimento por UPS, M. Pessa *et. al.* (Pessa *et. al.* (1983)) concluíram que o filme de Pd cresce pseudomorficamente, camada por camada, para uma cobertura maior que 2ML. Além disso, evidências de difusão de Pd no cristal de Cu foram encontradas apenas para temperaturas da ordem ou maiores que 550K.

### Ni sobre Pd(111)

Usando XPS, LEED e XPD, P. A. P. Nascente *et. al.* (Nascente *et. al.* (2008)) estudaram a deposição de 3ML de Ni sobre Pd(111) a uma temperatura de 300 e 600°C. Foi encontrado que, a 300°C, a superfície apresentava ilhas de Ni puro e regiões formadas por uma liga aleatória de Ni-Pd. As ilhas de níquel puro tinham uma espessura de 1 a 4ML e ocupavam de 50–60% da superfície. As regiões com liga de Ni-Pd possuíam alta concentração de Ni nas primeiras e terceiras camadas(90%) e baixa concentração na segunda camada(20 – 40%). Na temperatura de 600°C, praticamente todo o Ni difundiu para o volume do cristal de Pd.

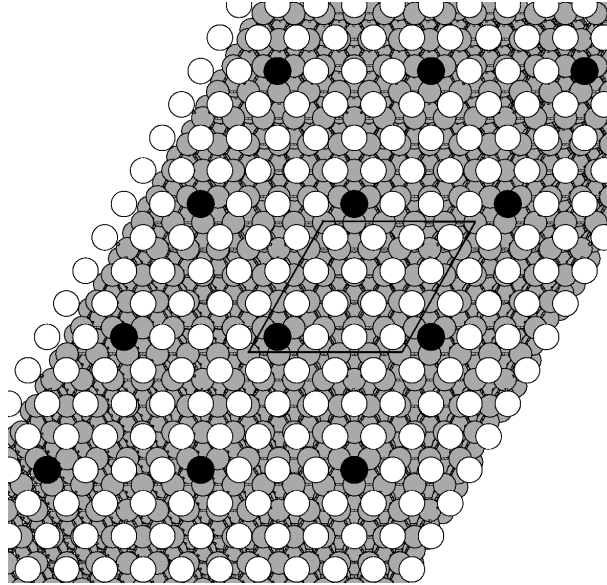
### 3.3.2 Procedimentos

Nesta simulação, a superfície estudada consiste em um substrato de Ni(111) onde são depositados  $n_l$  camadas de um filme de Pd. É permitido uma expansão lateral  $\varepsilon$  do filme depositado, de forma que o parâmetro de rede lateral  $a_{||}$  é dado por  $(1 + \varepsilon)a_{||}^{subs}$ . Definido desta forma,  $\varepsilon$  representa uma expansão lateral em porcentagem do parâmetro de rede lateral do Ni ( $a_{||}^{subs}$ ). Inicialmente, será feita uma análise dos efeitos de uma expansão lateral na célula unitária do sistema e, posteriormente, os detalhes da simulação, como quais camadas serão relaxadas e como será feita esta relaxação, serão apresentados.

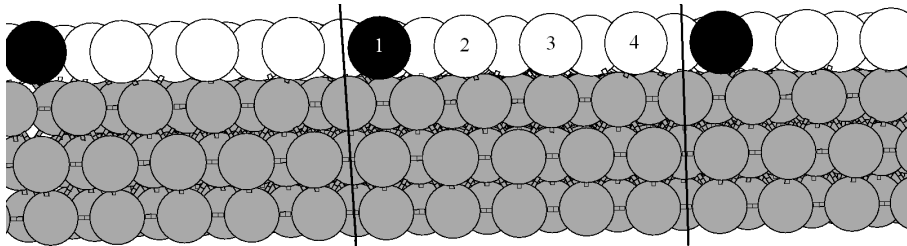
Para uma superfície (111) perfeita, sem expansão lateral, os átomos de uma mesma camada são todos equivalentes, e a célula que descreve este sistema é composta por um átomo por camada presente nesta célula. No entanto, se o filme depositado sofre uma expansão lateral de 25%, o tamanho da célula muda, passando a conter 16 átomos por camada no filme depositado e 25 átomos por camada do substrato, como mostra a figura 3.10. Fazendo um corte lateral da estrutura representada na figura 3.10 (figura 3.11) pode-se ver com mais detalhes os efeitos da expansão lateral: a cada 4 átomos de Pd, 5 de Ni são necessários para que se atinja a periodicidade, uma relação que vem do fato de que, devido a expansão lateral de 25% do filme depositado, o comprimento de 100 átomos de Pd é igual ao comprimento de 125 de Ni. Conclui-se, portanto, que o tamanho da célula unitária está diretamente relacionado com a magnitude da expansão lateral do filme depositado.

O fato da magnitude da expansão determinar o tamanho da célula unitária é uma restrição a uma análise contínua da variação da energia em função de  $\varepsilon$ , pois o tempo computacional cresce com o quadrado do tamanho da célula. Para ilustrar essa dependência, a tabela 3.1 mostra o número de átomos do substrato e do filme para alguns valores de  $\varepsilon$ . Devido a questões de tempo, limitamos nossa análise a estudar superfícies com até 200000 átomos, o que significa que  $\varepsilon$  poderá assumir qualquer valor inteiro (até 15%, pois a contração ou expansão de maior magnitude ocorre para a deposição de Pd sobre Ni, quando  $(a_{Pd} - a_{Ni})/a_{Pd} \approx 10.4\%$ ), e a cobertura máxima estudada será de 15 monocamadas.

O número total de camadas usadas na determinação da energia da superfície vale  $n_l + 4$ . De forma a ilustrá-las, a figura 3.12 mostra um corte lateral da célula unitária de um caso hipotético de deposição de 2 monocamadas de Pd sobre uma superfície de Ni(111). Os átomos indicados em preto na camada S4 são inativos, o que quer dizer que suas energias não são avaliadas nem é permitido que eles se movam. Os átomos rachurados das camadas S3 e S2 são passivos, pois eles também estão fixos, mas suas energias são avaliadas. Todos os átomos restantes nas camadas



**Figura 3.10:** A figura mostra uma visão de cima de um filme (átomos em branco) sujeito a uma expansão lateral de 25% e depositado sobre um substrato (átomos em cinza) na face (111). Átomos pintados de preto mostram os sítios que mantém a mesma estrutura *fcc* em relação ao substrato, de forma que a região situada dentro do polígono passa a ser a célula unitária do sistema.



**Figura 3.11:** Corte lateral da estrutura mostrada na figura 3.10. A visão lateral da célula unitária em destaque nesta figura é composta por 5 átomos (em cinza) para cada camada do substrato, mais 4 átomos para cada camada do filme depositado (em branco). Esta relação vem da razão entre o parâmetro de rede lateral do filme depositado e do substrato, que neste caso vale  $(1 + 0.25)a_{||}/a_{||} = 5/4$ . De maneira geral, a periodicidade, e com isso o tamanho da célula unitária, dependem diretamente da expansão lateral imposta ao filme depositado.

**Tabela 3.1:** Para cada valor da expansão até  $\varepsilon = \pm 5\%$ , esta tabela mostra o número total de átomos na célula unitária em cada camada do filme depositado e em cada camada do substrato.

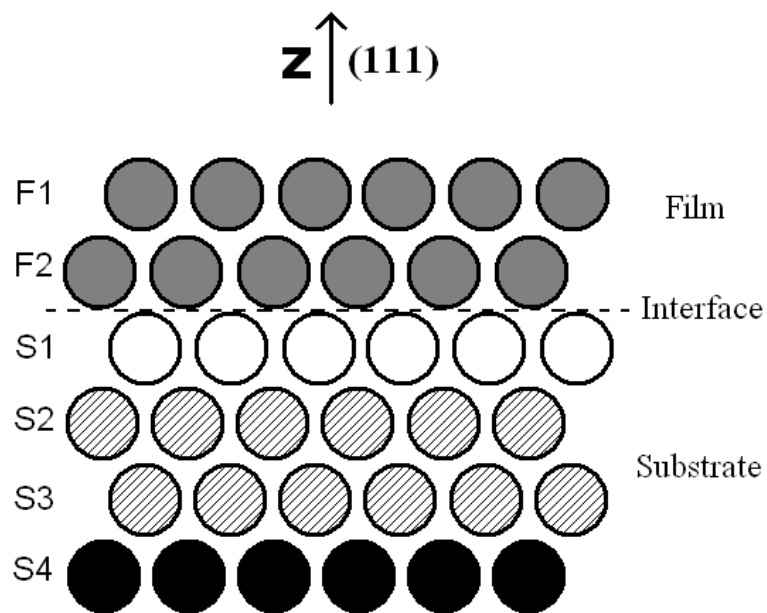
$\varepsilon$	Substrato	Filme
<b>0</b>	1	1
<b>1(-1)</b>	10201(9801)	10000
<b>2(-2)</b>	2601(2401)	2500
<b>3(-3)</b>	10609(9409)	10000
<b>4(-4)</b>	676(576)	625
<b>5(-5)</b>	441(361)	400

S1, F1 e F2 são ativos: suas energias são avaliadas e eles não estão fixos à estrutura. Os átomos de níquel ocupam apenas as camadas S, e os de paládio a camada F.

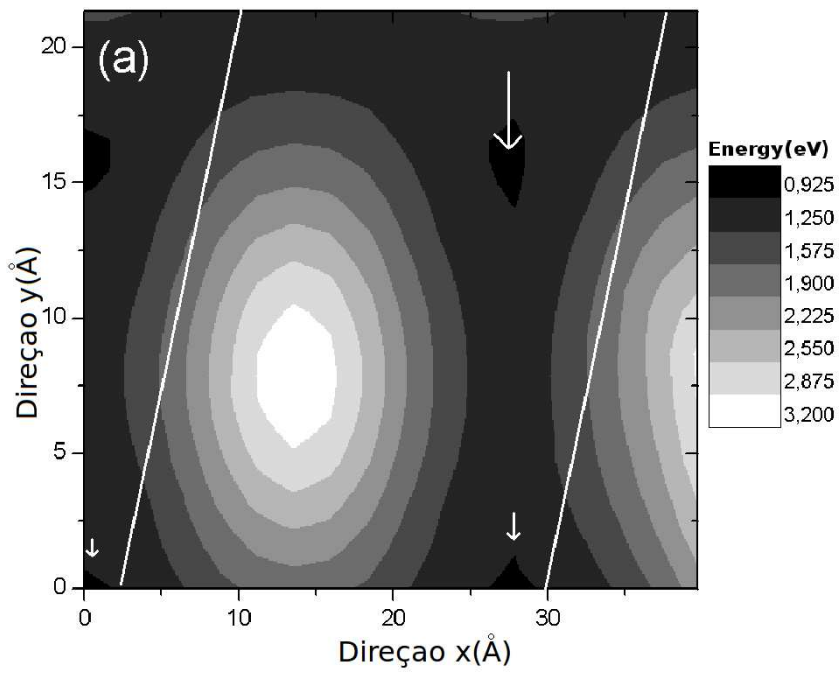
Durante a deposição do filme de Pd, uma relaxação dos átomos da superfície e próximos dela, em resposta a interação química Pd-Ni e à presença do vácuo, é esperada. Portanto, uma maneira precisa de se determinar as posições de equilíbrio de cada átomo deve ser buscada. Numa análise inicial, uma relaxação unidimensional (apenas no eixo  $z$ ) mudando a distância interplanar das primeiras camadas bastaria, devido ao fato de que numa superfície (111) os átomos estão fixos em sítios *fcc* e todos de uma mesma camada são igualmente energéticos. Mas, quando uma expansão lateral é permitida a este sistema, esta simetria é quebrada, e o sistema ganha novos graus de liberdade que precisam ser considerados.

Para se analisar os efeitos da expansão lateral na energia de cada átomo de uma camada, consideraremos um sistema simples, a deposição de 1 monocamada de Pd expandido lateralmente em 10% sobre a superfície de Ni(111). A figura 3.13 mostra a variação da energia de cada átomo da camada F1 em função das coordenadas  $x$  e  $y$ . No gráfico, as duas linhas brancas delimitam a célula unitária e as duas regiões negras apontadas por flechas pequenas mostram os sítios *fcc*, de menor energia. Analisando a figura, pode-se ver que a expansão é responsável pela formação de duas regiões principais: uma com energia elevada, onde os átomos da célula estão logo em cima (*on top*) dos átomos da camada abaixo (canto inferior direito da figura) e outra muito menos energética, onde eles ocupam sítios *hcp* quase perfeitos (canto superior direito da figura, apontada pela flecha grande). Logo, apenas uma relaxação inter-planar seria incompleta por não levar em conta o efeito mostrado na figura 3.13.

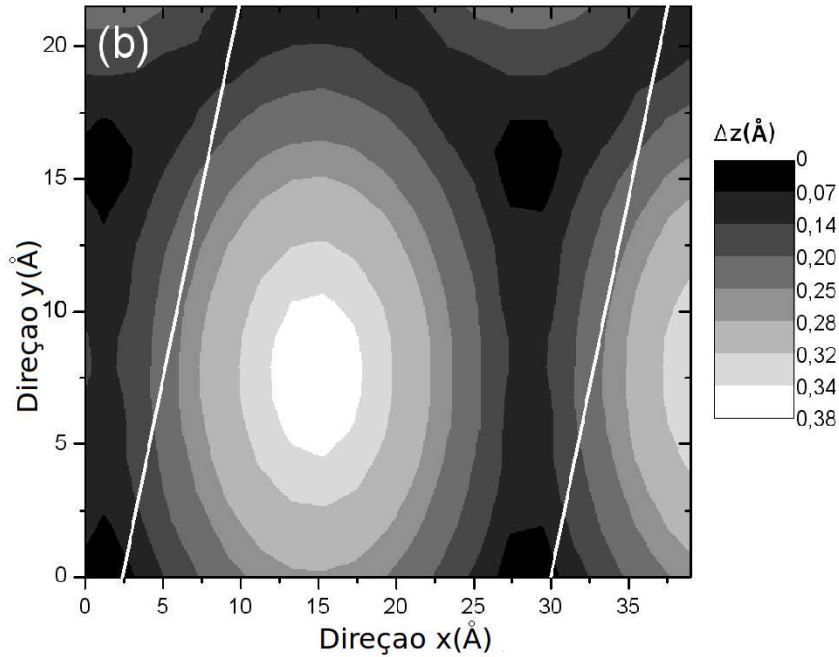
Portanto, para realizar uma relaxação mais precisa do sistema, antes de variarmos as distâncias entre as camadas depositadas, elas serão moduladas, i.e., a coordenada  $z_i$  de um átomo  $i$  depositado será variada de  $\Delta z_i$ , que depende da posição deste átomo no plano  $xy$ . A modulação sofrida por um átomo  $i$  localizado em qualquer



**Figura 3.12:** Para 2 monocamadas de Pd sobre uma superfície de Ni(111) e uma expansão lateral qualquer do filme de Pd, um corte lateral da célula unitária é mostrado. Átomos em preto são inativos, átomos rachurados são passivos e o restante ativos (veja o texto para definição de cada conceito). Para um caso geral com uma deposição de  $n_l$  camadas, o número de camadas usadas na determinação da energia da superfície vale  $n_l + 4$ .



**Figura 3.13:** Visão por cima de uma célula unitária (delimitada por duas linhas brancas) de uma camada de Pd depositada sobre Ni(111) com  $\varepsilon = 0.10$  e  $A_m = 0.80\text{\AA}^{-1}$ . A energia de cada átomo de Pd é mostrada em função de sua coordenada no plano  $xy$ . Duas regiões principais podem ser vistas: uma de alta energia onde os átomos estão em cima dos átomos da camada de baixo, e uma outra de menor energia numa simetria *hcp* em relação ao substrato. As duas manchas pretas apontadas por flechas pequenas mostram os átomos situados em sítios *fcc*.



**Figura 3.14:** Gráfico similar ao da figura 3.13, com o valor de  $\Delta z_i$  (ver equação 3.2) no lugar da energia.

camada do filme depositado será dada por:

$$\Delta z_i = 1 - e^{A_m(r_i^{min} - r_e)}, \quad (3.2)$$

onde  $r_i^{min}$  é a menor distância entre o átomo  $i$  na camada F(i) e todos os átomos da camada abaixo F(i+1),  $A_m$  é um parâmetro ajustável e  $r_e$  é a distância entre primeiros vizinhos entre as camadas F(i) e F(i+1) antes da modulação ser aplicada.  $r_e$  é dado por  $\sqrt{\frac{a_x^2}{3} + \frac{a_i^2}{6}}$ , onde  $a_i$  é o parâmetro de rede lateral da camada onde o átomo  $i$  está. Definido desta forma, a modulação de uma camada pode ser comparada ao aumento de energia devido á expansão na figura 3.13. Na figura 3.14, os valores de  $\Delta z$  para cada átomo na mesma configuração da figura 3.13 são mostrados, i.e., uma camada de Pd depositado sobre Ni(111) com  $\varepsilon = +0.10$  e  $A_m = 0.80 \text{ \AA}^{-1}$ . Comparando os resultados das figuras 3.13 e 3.14, pode ser visto que as regiões com energia elevada são aquelas com maiores valores de  $\Delta z$ , o que significa que a modulação representada pela equação 3.2 é razoável.

Assim, a busca pela configuração de equilíbrio consiste em gerar uma célula unitária adequada para cada superfície com uma determinada cobertura  $n_l$  e ex-

pansão lateral  $\varepsilon$ . Uma otimização estrutural de cada célula é realizada utilizando o algoritmo GA de busca global, de modo a encontrar os valores das distâncias inter-planares  $\Delta d_{ij}$  e da amplitude  $A_m$  que minimizam a energia.

Por último, algumas considerações precisam ser feitas dentro do modelo descrito no último parágrafo para possibilitar o estudo de difusão. Primeiramente, o modelo da figura 3.12 não sofre alterações, com todos os átomos energeticamente ativos podendo trocar de sítios com quaisquer átomos das camadas S1 e S2. Segundo, não é realizada uma relaxação átomo por átomo como deveria ser feito devido a quebra de simetria. Em vez disso, o método de relaxação do sistema é o mesmo BFS-GA explicado anteriormente, o que simplifica o cálculo consideravelmente mas ao mesmo tempo subestima a energia da liga em questão devido a ausência de uma relaxação completa. Terceiro, esta análise é feita apenas para coberturas de até 2ML, de forma a reduzir o número de parâmetros simultaneamente estudados. Por último, apenas ligas aleatórias são consideradas, e para isso se determina a energia de 50 diferentes configurações geradas aleatoriamente e uma média com estes valores é posteriormente feita. Para o caso especial  $\varepsilon = 0$ , a célula unitária que contém originalmente apenas um átomo por camada é aumentada para 100 átomos por camada.

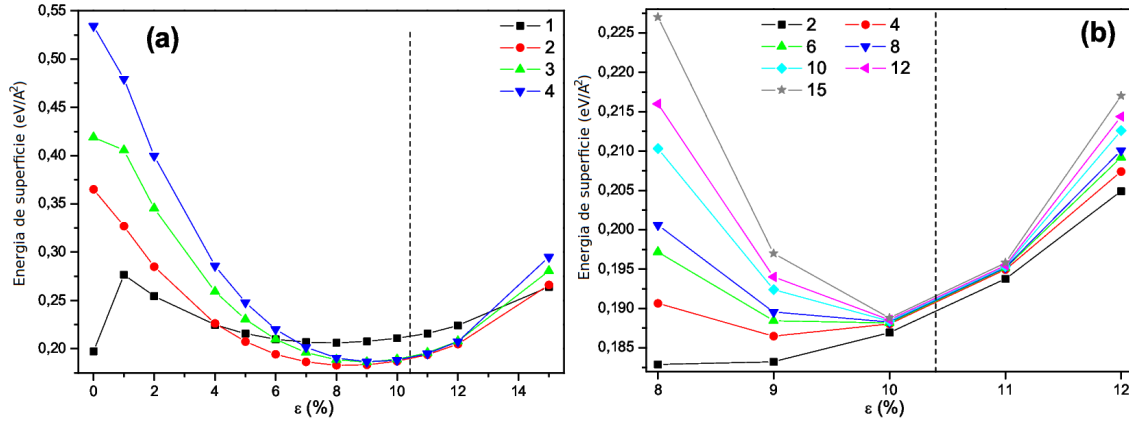
### 3.3.3 Resultados e Conclusões

#### Pd sobre Ni(111)

Para uma cobertura de 1 a 4 monocamadas, a energia da superfície em função da expansão do filme depositado é mostrada na figura 3.15a. Para  $n_l = 1$ , a configuração de mínima energia ocorre quando  $\varepsilon = 0\%$ , o que mostra que o crescimento é inicialmente pseudomórfico. Além disso, esta mesma curva mostra um mínimo local para  $\varepsilon \approx 8\%$ , o que sugere que caso o filme seja aquecido o suficiente para sobrepor a barreira energética, o crescimento se torna incomensurável. Este resultado está em bom acordo com o resultado experimental por RHEED mostrado na figura 3.8, onde, para  $n_l = 1$ , dois valores de  $\varepsilon$  são esperados dependendo da temperatura,  $\varepsilon = 5\%$  a 300K e  $\varepsilon = 7.5\%$  a 660K. Para  $n_l > 1$ , a barreira energética desaparece, e a curva em torno do mínimo se torna similar à de um poço cuja largura diminui a medida que  $n_l$  aumenta, tornando o mínimo global melhor definido. Esta evolução da largura do poço, em função da cobertura, pode ser melhor vista na figura 3.15b, onde um intervalo menor de  $\varepsilon$  é mostrado e o valor de  $n_l$  varia de 2 a 15. Nesta mesma figura a linha pontilhada mostra a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede de volume de Pd e Ni, que vale  $\approx 10.4\%$ , o que mostra a tendência do mínimo global



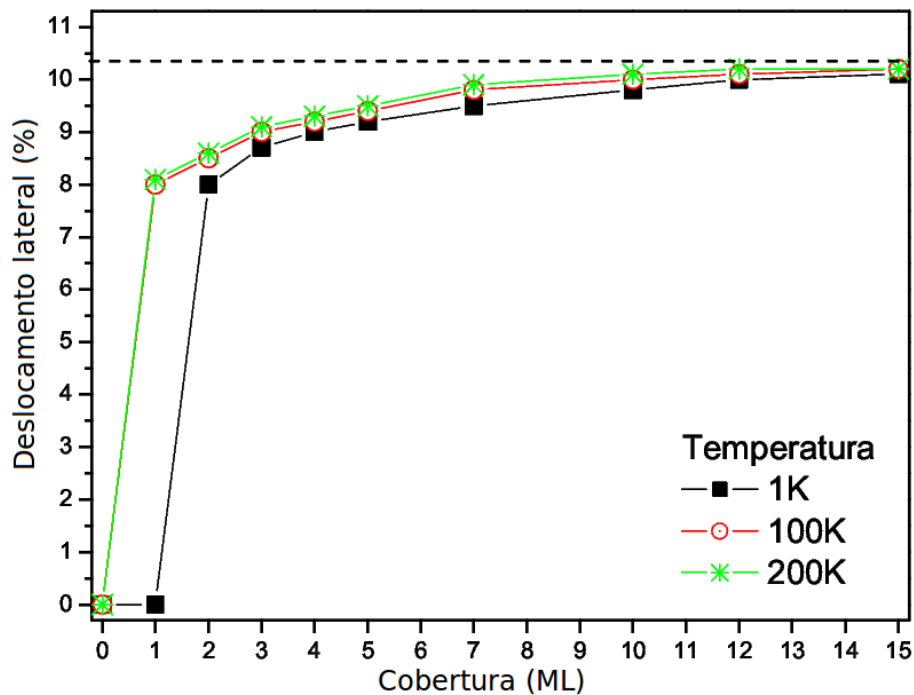
de cada curva a assumir este valor. Ambos os fatos, i.e, a diminuição da largura do poço e o valor de  $\varepsilon$  do mínimo de energia cada vez mais próximo de 10.4% a medida que  $n_l$  aumenta, mostram que para baixas coberturas o filme de Pd expande lateralmente em relação ao substrato de Ni, assumindo qualquer valor em torno de +9% de expansão, mas à medida que a cobertura aumenta, o filme assume valores cada vez mais próximos de 10%.



**Figura 3.15:** Na figura (a), a energia da superfície de  $n_l$  camadas de Pd depositadas sobre Ni(111) para  $1 \leq n_l \leq 4$  é mostrada em função da expansão lateral do filme  $\varepsilon$ . A linha pontilhada mostra o valor do parâmetro de rede de equilíbrio de um cristal de Pd,  $\approx 10.4\%$  maior que o valor do Ni. Na figura (b), o mesmo tipo de gráfico é mostrado só que para um intervalo menor para  $\varepsilon (8\% \leq \varepsilon \leq 12\%)$  e para  $n_l = 2, 4, 6, 8, 10, 12$  e 15.

De forma a quantificar como o parâmetro de rede lateral muda com a cobertura, um modelo simples que inclui também o efeito da temperatura foi criado. Para uma dada temperatura  $T_c$  e cobertura  $n_l$ , o valor ideal de  $\varepsilon_{ideal}$  é avaliado em três passos. Primeiramente, subtrai-se da energia de cada estado a energia do mínimo global. Posteriormente, a probabilidade  $P_i$  de cada estado  $i$  é calculada usando o fator de Boltzmann, que associa a energia de cada estado a uma probabilidade normalizada dada por  $P_i = e^{(-E_i/KT_c)} / \sum_i e^{(-E_i/KT_c)}$ . Por último, o valor de  $\varepsilon_{ideal}$  é determinado somando as probabilidades com seu respectivo peso, i.e.,  $\varepsilon_{ideal} = \sum_i P_i \varepsilon_i$ . Caso a curva  $Energia \times \varepsilon$  tenha mais de um mínimo, primeiro avalia-se, para cada temperatura, qual dos mínimos possui a maior probabilidade, i.e., o poço mais largo apresenta o maior valor de  $\sum_j P_j$ , sendo  $j$  os pontos pertencentes a este poço; depois, calcula-se o valor de  $\varepsilon_{ideal}$  usando apenas os pontos pertencentes ao poço contendo o mínimo mais provável.

Nota-se novamente que a unidade de medida no cálculo para a energia é  $eV/\text{Å}^2$ , e



**Figura 3.16:** Para Pd sobre Ni(111),  $\varepsilon_{ideal}$  (associados ao mínimo de energia) em função da cobertura é mostrado para três temperaturas, 1, 100 e 200K. A linha pontilhada representa a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede entre Pd e Ni.

não eV, e assim os valores da temperatura não representam de fato valores reais. De qualquer forma, a motivação de se incluir a temperatura está relacionada a descrição qualitativa de uma variação na temperatura, e não no seu valor exato.

Incluindo desta forma o efeito da temperatura, determinou-se  $\varepsilon_{ideal}$  em função da cobertura para três temperaturas, 0, 100 e 200K, como mostra a figura 3.16. Comparando esta curva com a curva experimental por RHEED da figura 3.8, uma boa concordância qualitativa é obtida. Quantitativamente, os valores da temperatura não são comparáveis, como mencionado anteriormente. Por último, P. A. P. Nascente *et. al.* (Nascente *et. al.* (2008)) relataram uma expansão lateral entre 2.8% and 4.7% para  $n_l = 1.5$ , dependendo da temperatura, o que também está de acordo com nossos resultados.

Por último, uma análise limitada da difusão de Pd no cristal de Ni(111) será feita de forma a determinar se algum dos resultados apresentados até agora serão afetados por este processo. Uma análise por BFS da difusão de Pd já foi realizado por G. Bozzolo *et. al.* (Bozzolo *et. al.* (2003)) para um cristal *fcc* sem defeitos estruturais

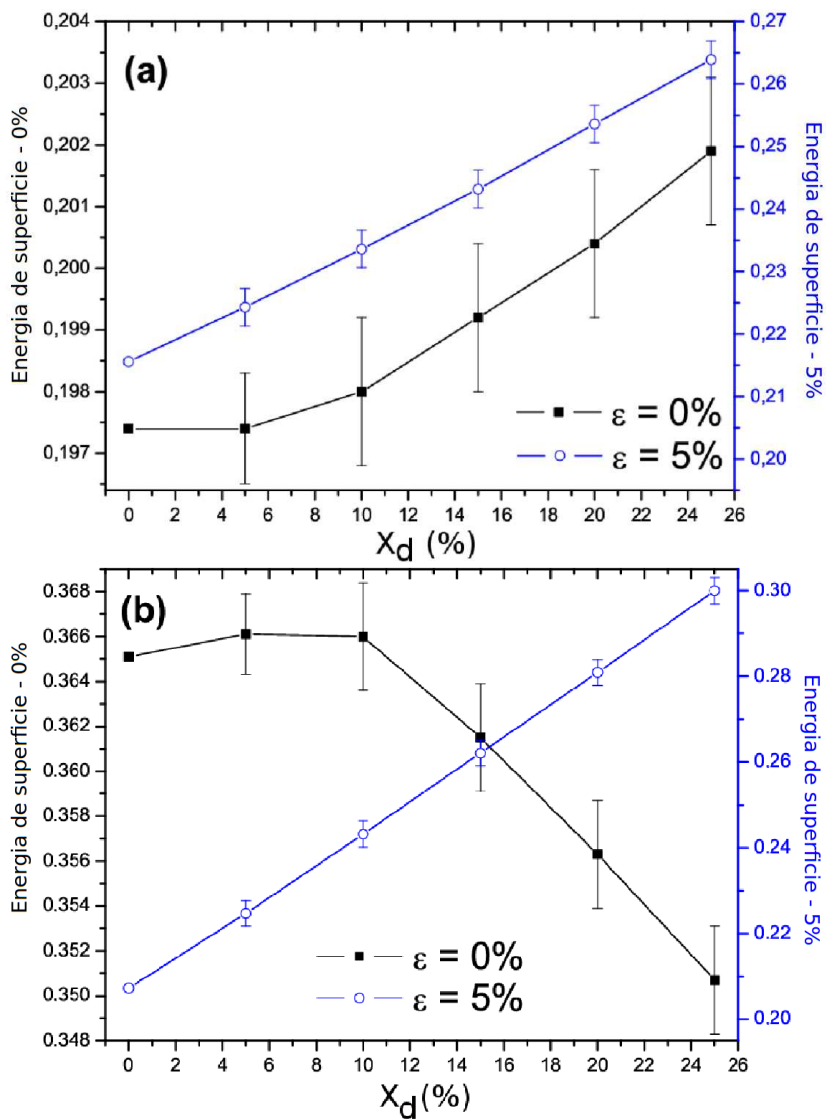
e com um parâmetro de rede fixo. Para uma cobertura de 1,1 monocamadas à temperatura ambiente, os autores descreveram que a superfície é totalmente preenchida por átomos de Pd, com os átomos de Pd restantes difundindo para a terceira camada. Com este resultado em mente, a difusão de  $x_d$  átomos de Pd em porcentagem do número total de Pd depositados será estudado da seguinte forma: para  $n_l = 1$ , a concentração de Pd da camada F1 será variada de 100 a 60% juntamente com a concentração na camada S2, que varia de 0 a 25%. Similarmente, para  $n_l = 2$ , até 50% dos átomos de Pd da camada F2( $x_d = 25%$ ) poderão difundir para a camada S2. Como não estamos interessados em estudar a formação de uma liga ordenada específica, e sim a energia de formação de ligas aleatórias, a distribuição dos átomos será feita de forma aleatória em cada camada, a energia para cada valor de  $x_d$  é avaliada 200 vezes e uma média destes valores é feita.

A figura 3.17 mostra como a energia de superfície muda para alguns valores de  $x_d$ . Desta figura pode ser visto que, para  $\varepsilon = 0%$ , uma difusão de  $\approx 10%$  é energeticamente favorável para  $n_l = 1$  e, para  $n_l = 2$ , difusão é esperada para valores bem maiores. Apesar da redução em energia ser grande para o caso  $n_l = 2$ , ela não é suficiente para tornar a configuração  $\varepsilon = 0$  tão estável quanto a configuração de mínima energia, quando  $\varepsilon \approx 8%$ . Por esta razão, a difusão não afeta significativamente os resultados apresentados anteriormente para  $n_l \geq 2$ . Repetindo esta mesma análise para  $\varepsilon = 5%$  para ambas as coberturas, conclui-se que a formação de uma liga é sempre energeticamente desfavorável.

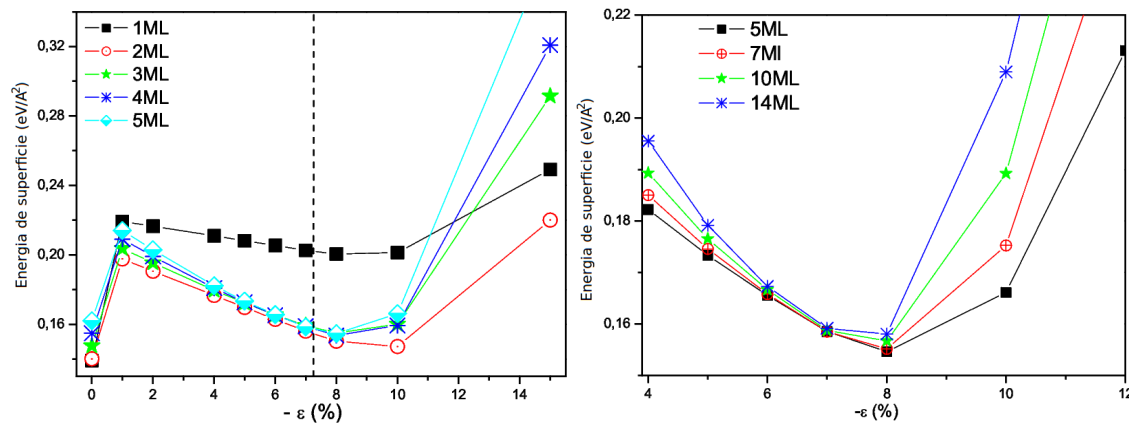
Para coberturas de 1,5ML, P. A. P. Nascente *et. al.* (Nascente *et. al.* (2008)) relataram que apenas após aquecer a amostra a 600°C ocorre a difusão de Pd, o que concorda bem com nossos resultados. Os mesmos autores também descreveram detalhadamente a dependência da composição com a temperatura, mas uma análise dos efeitos da temperatura na difusão vai além do escopo deste trabalho.

### **Cu sobre Pd(111)**

Para coberturas de até 5ML, a figura 3.18a mostra como a energia varia em função de  $-\varepsilon$ . No gráfico, podemos ver dois mínimos de energia bem definidos, um para  $-\varepsilon = 0$  e mais estável para menores coberturas e outro para  $-\varepsilon \approx 8%$  (perto da diferença do parâmetro de rede de equilíbrio dos dois elementos,  $-7.1%$ ) mais estável para coberturas maiores que 3ML. Além disso, a região que separa os dois mínimos tende a desaparecer com o aumento da cobertura, mas possui uma energia maior que a energia da configuração  $-\varepsilon = 0$  para coberturas de até 12ML. A forma do poço em torno da região  $-\varepsilon = 7.1$  também muda com a cobertura, como pode ser visto no gráfico da figura 3.18b para  $n_l=5, 7, 10$  e 14.



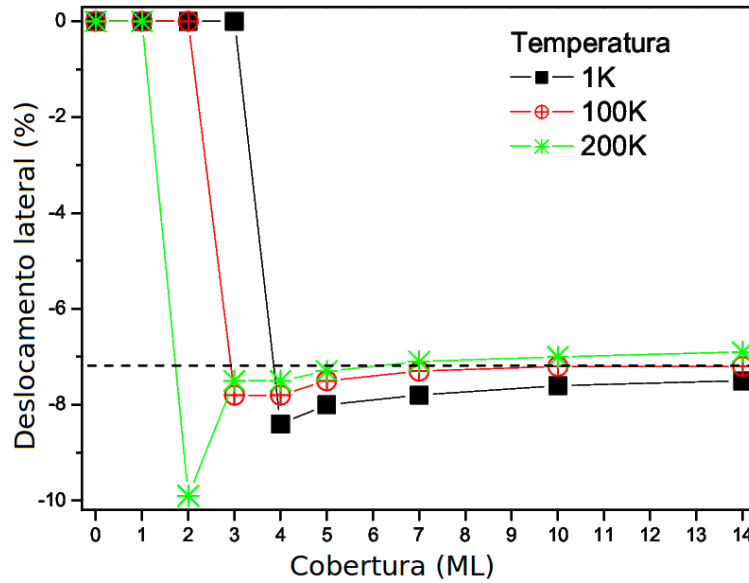
**Figura 3.17:** Energia em função da concentração de átomos de Pd( $x_d$ ) que difundem para a camada S2 de Ni(111) para  $n_l = 1$ (a) e  $n_l = 2$ (b). Em cada gráfico, dois valores de  $\varepsilon$  (0% e 5%) são estudados. A barra de erro é avaliada calculando a diferença em energia da configuração menos energética encontrada (das 200 testadas) e a energia média.



**Figura 3.18:** A energia por área de  $n_l$  camadas de Cu depositadas sobre um substrato de Pd(111) é mostrado em função da expansão lateral  $-\varepsilon$  do filme depositado. Em (a),  $1 \leq n_l \leq 5$ , e em (b)  $n_l=5, 7, 10$  e  $14$ .

O resultado da análise da influência da temperatura no crescimento é mostrado na figura 3.19 para três diferentes temperaturas, 1, 100 e 200K. Do gráfico, podemos ver que é prevista uma cobertura crítica relacionada à transição do modo de crescimento de pseudomórfico para incomensurável, valor este entre 2-4ML, dependendo da temperatura. O valor desta cobertura crítica concorda muito bem com a análise feita por RHEED por A. de Siervo *et. al.* (Siervo *et. al.* (2005)) mas, apesar disso, como não existem resultados experimentais que analisem a influência da temperatura no modo de crescimento, não é possível confirmar o comportamento qualitativo observado teoricamente.

Dado que, até 2ML, o crescimento de Cu é pseudomórfico, o estudo da difusão de Cu sobre Pd(111) será feito considerando fixo o valor de  $\varepsilon = 0$  e  $n_l = 2$ . A tabela 3.2 mostra como a energia e as distâncias entre planos mudam quando os átomos de cobre difundem para as camadas mais internas do cristal. Dos resultados, podemos extrair que as configurações de menor energia ocorrem para uma camada F1 enriquecida de Pd, seguida de uma segunda camada enriquecida de Cu e as duas camadas seguintes (S1 e S2) com proporções similares dos dois elementos. A redução na energia devido à formação de liga é considerável, podendo ultrapassar 30%, o que sugere que o valor previsto para a camada crítica quando ocorre a transição pseudomórfico-incomensurável foi subestimado na figura 3.19. Especialmente para altas temperaturas, quando a energia livre é maior, a probabilidade de segregação dos átomos de Cu não pode ser desprezada e a curva 3.19 deve ser sensivelmente modificada para levar em conta que há formação de liga e que boa parte



**Figura 3.19:** Para a deposição de Cu sobre Pd(111), o gráfico mostra o deslocamento lateral  $\varepsilon$  em função da cobertura  $n_l$  para três temperaturas, 1, 100 e 200K. A linha pontilhada representa a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede entre Cu e Pd.

do Cu depositado segrega para o substrato de Pd. Não se confirma, portanto, o comportamento qualitativo relacionando o aumento da temperatura à diminuição da cobertura crítica.

### Ni sobre Pd(111)

Para  $1 \leq n_l \leq 5$ , a figura 3.20a mostra como a energia da superfície varia com  $-\varepsilon$ . Comparando estes resultados com os obtidos para o sistema Cu-Pd(111) na figura 3.18a, muitas características em comum podem ser encontradas, como a presença de dois mínimos separados por uma região instável com energia decrescente com o número de camadas. A única grande diferença se deve ao fato do modo incommensurável ser o menos energético para qualquer cobertura maior que 1ML. Na figura 3.20b, e variação da energia para coberturas maiores e  $\varepsilon$  em torno de  $-9.4\%$  é mostrada. Como acontece no caso Cu-Pd(111), à medida que  $n_l$  aumenta, o poço fica melhor definido e mais profundo.

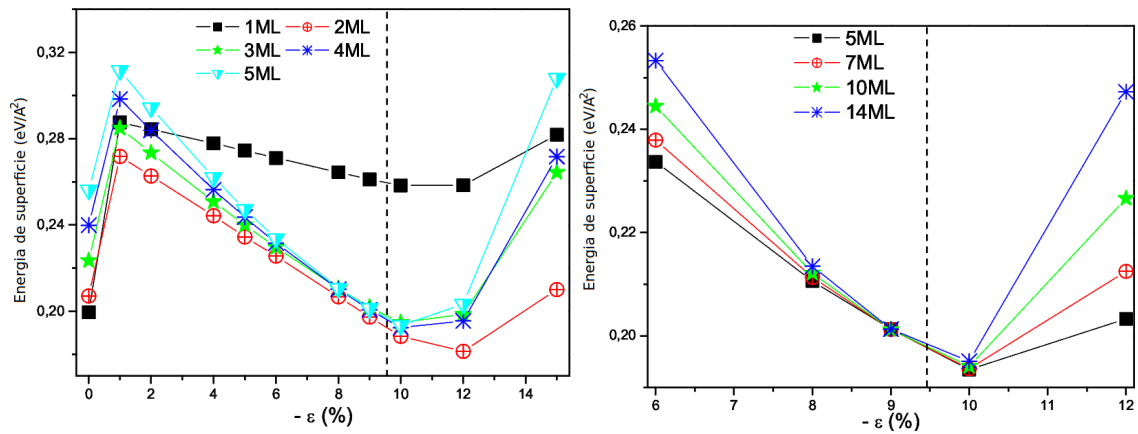
Como feito anteriormente, a variação de  $\varepsilon$  com a cobertura  $n_l$  é mostrada na figura 3.21 para três temperaturas. Diferentemente do sistema Cu-Pd(111), a cobertura crítica de transição vale 2ML, independente da temperatura. Isso mostra que

**Tabela 3.2:** Para uma cobertura de 2ML e para  $\varepsilon = 0$ , a tabela mostra a energia(em  $eV/\text{\AA}^2$ ) e as distâncias interplanares (em %) em função da porcentagem de Cu que difunde para o substrato de Pd( $x_d$ ).  $x_{Cu}(L)$  é a porcentagem de Cu na camada  $L$ .

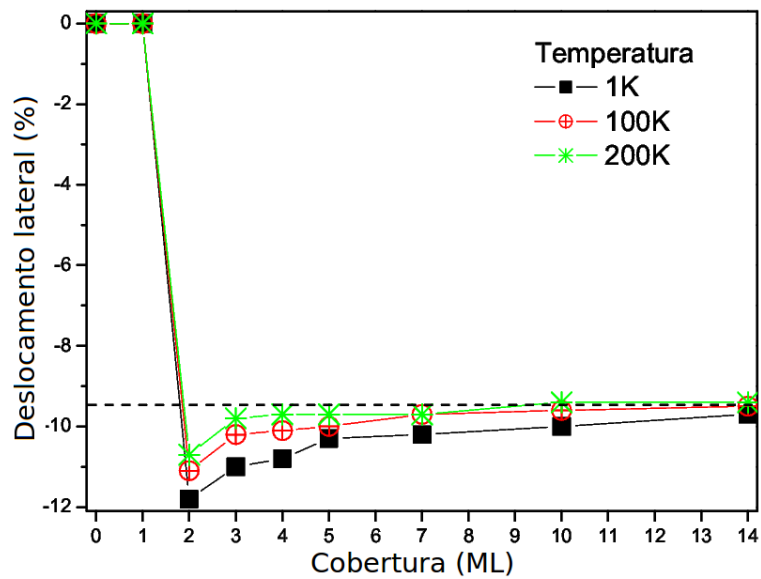
$x_d$	$x_{Cu}(F1)$	$x_{Cu}(F2)$	$x_{Cu}(S1)$	$x_{Cu}(S2)$	Energia	$(\Delta d_{12}; \Delta d_{23}; \Delta d_{34})$
0	100	100	0	0	0.14018	(1.1;-2.9;-15.1)
	60	100	40	0	0.13163	(-0.3;-5.6;-11.0)
	60	100	0	40	0.11063	(-0.9;-2.8;-11.2)
	100	60	40	0	0.14027	(-1.1;-3.2;-10.4)
20	100	60	0	40	0.12589	(-1.3;-1.0;-10.0)
	80	80	40	0	0.13435	(-0.6;-4.0;-10.6)
	80	80	0	40	0.11707	(-1.0;-1.6;-10.8)
	80	80	20	20	0.12097	(-1.0;-2.8;-10.8)
	20	100	0	80	0.10189	(-5.2;-6.2;-7.4)
	20	100	40	40	0.09939	(-2.6;-6.4;-7.4)
40	60	60	80	0	0.12275	(-2.2;-6.4;-6.2)
	60	60	0	80	0.10877	(-3.0;-1.2;-6.6)
	60	60	40	40	0.10622	(-2.8;-3.2;-6.4)

o poço em torno do ponto  $-\varepsilon \approx 10\%$  não só é largo como muito profundo. Infelizmente não há resultados experimentais do nosso conhecimento que permitam uma comparação direta com estes resultados.

Dado que para 2ML a configuração  $-\varepsilon = 10\%$  é mais estável, o estudo da formação de ligas aleatórias para o caso especial  $n_l = 2$  foi feito tanto para  $-\varepsilon = 10\%$  quanto para  $\varepsilon = 0\%$ . Para  $\varepsilon = 0$ , a tabela 3.3 mostra como a energia e as distâncias interplanares mudam quando a concentração de Ni varia entre as camadas F1, F2, S1 e S2. Como ocorrido para o sistema Cu-Pd(111), as configurações de menor energia ocorrem quando a camada F1(F2) é rica em Pd(Ni) e as camadas S1 e S2 possuem composições similares de Pd e Ni. A redução em energia é da ordem de 20%, o que sugere que a previsão para o valor de 2ML da camada crítica foi levemente subestimado caso haja segregação de Ni para o substrato de Pd(o mínimo em  $-\varepsilon = 10\%$  é significativamente mais estável comparado ao caso  $\varepsilon = 0\%$ ). O mesmo estudo de difusão para o caso  $\varepsilon = -10\%$  nos dá que a segregação de Ni sempre aumenta a energia total da superfície, não importa qual seja a composição ou distribuição dos átomos. Para  $x_d = 20\%$ , por exemplo, a configuração mais estável possui uma energia de  $0.2332eV/\text{\AA}^2$ , 30% mais alta que a energia do caso  $x_d = 0\%$ , sem difusão. Portanto, toda a análise feita neste parágrafo nos diz que os resultados apresentados na figura 3.21 sofrerão pequenas mudanças devido a formação de ligas



**Figura 3.20:** A energia por área de  $n_l$  camadas de Ni depositadas sobre um substrato de Pd(111) é mostrado em função da expansão lateral  $-\varepsilon$  do filme depositado. Em (a),  $1 \leq n_l \leq 5$ , e em (b)  $n_l=5, 7, 10$  e  $14$ .



**Figura 3.21:** Para a deposição de Ni sobre Pd(111), o gráfico mostra o deslocamento lateral  $\varepsilon$  em função da cobertura  $n_l$  para três temperaturas, 1, 100 e 200K. A linha pontilhada representa a diferença em porcentagem dos parâmetros de rede entre Ni e Pd.



na superfície, e a cobertura crítica de transição não deve ser muito diferente de 2-3ML, dependendo da temperatura.

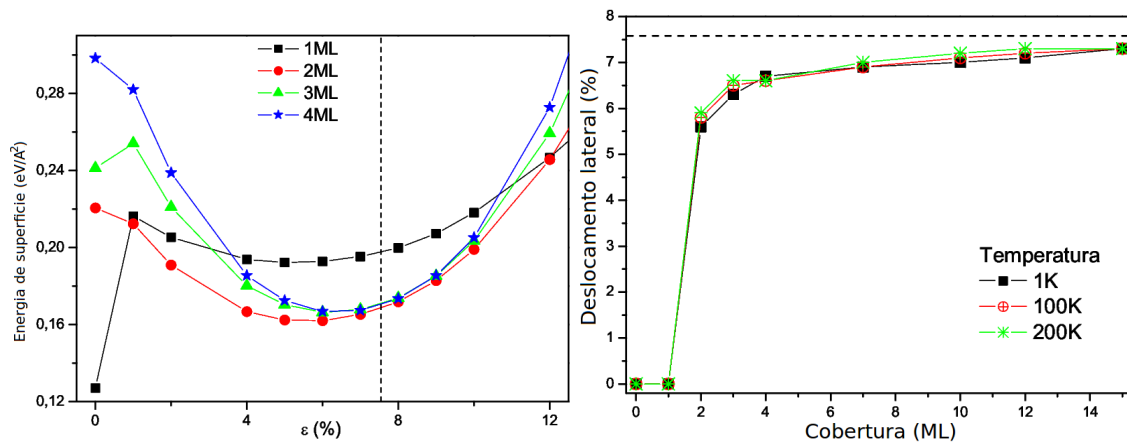
**Tabela 3.3:** Para uma cobertura de 2ML e para  $\varepsilon = 0$ , a tabela mostra a energia(em eV/Å<sup>2</sup>) e as distâncias interplanares em função da porcentagem de Ni que difunde para o substrato de Pd( $x_d$ ).  $x_{Ni}(L)$  é a porcentagem de Ni na camada  $L$ .

$x_d$	$x_{Ni}(F1)$	$x_{Ni}(F2)$	$x_{Ni}(S1)$	$x_{Ni}(S2)$	Energia	$(\Delta d_{12}; \Delta d_{23}; \Delta d_{34})$
0	100	100	0	0	0.20712	(1.5;-4.3;-19.2)
	60	100	40	0	0.20098	(-0.7;-8.3;-13.6)
	60	100	0	40	0.18754	(-1.3;-4.3;-13.8)
	100	60	40	0	0.22885	(-1.1;-3.9;-12.4)
20	100	60	0	40	0.21808	(-1.7;-1.5;-12.6)
	80	80	40	0	0.21434	(-1.1;-5.9;-13.0)
	80	80	0	40	0.20191	(-1.5;-2.9;-13.2)
	80	80	20	20	0.20493	(-1.3;-4.1;-13.0)
	20	100	0	80	0.16984	(-3.3;-4.3;-8.8)
	20	100	40	40	0.16775	(-2.9;-8.5;-8.6)
40	60	60	80	0	0.20163	(-2.9;-8.3;-7.4)
	60	60	0	80	0.19526	(-3.7;-1.7;-7.8)
	60	60	40	40	0.19107	(-3.5;-4.3;-7.6)

Para terminar esta análise, vale notar que a composição de cada camada do sistema Ni-Pd(111) obtido experimentalmente por P. A. P. Nascente *et. al.* (Nascente *et. al.* (2008)), com a primeira e terceira camadas ricas em Ni e a segunda camada pobre em Ni, é muito diferente das configurações de menor energia mostradas na tabela 3.3 . Esta diferença pode estar relacionada a alguns fatores, como por exemplo a alta temperatura em que o experimento foi realizado (600K), que favorece efeitos cinéticos e configurações de alta energia.

### Pd sobre Cu(111)

O gráfico da figura 3.22a mostra como a energia varia com  $\varepsilon$  para  $1 \leq n_l \leq 4$ . Comparado ao caso Pd-Ni(111), muitas similaridades são encontradas: para  $n_l = 1$ , existem dois mínimos bem definidos, um para  $\varepsilon = 0$  e outro em torno de  $\varepsilon = 5.5\%$ ; para coberturas maiores, o mínimo em  $\varepsilon = 0$  desaparece, e o mínimo global lentamente se aproxima da diferença entre os parâmetros de rede dos dois elementos,  $\varepsilon = 7.6\%$ . Cálculos levando em conta  $n_l$  menor ou igual a 15ML, mostram que mesmo para coberturas tão grandes o parâmetro de rede lateral do filme depositado



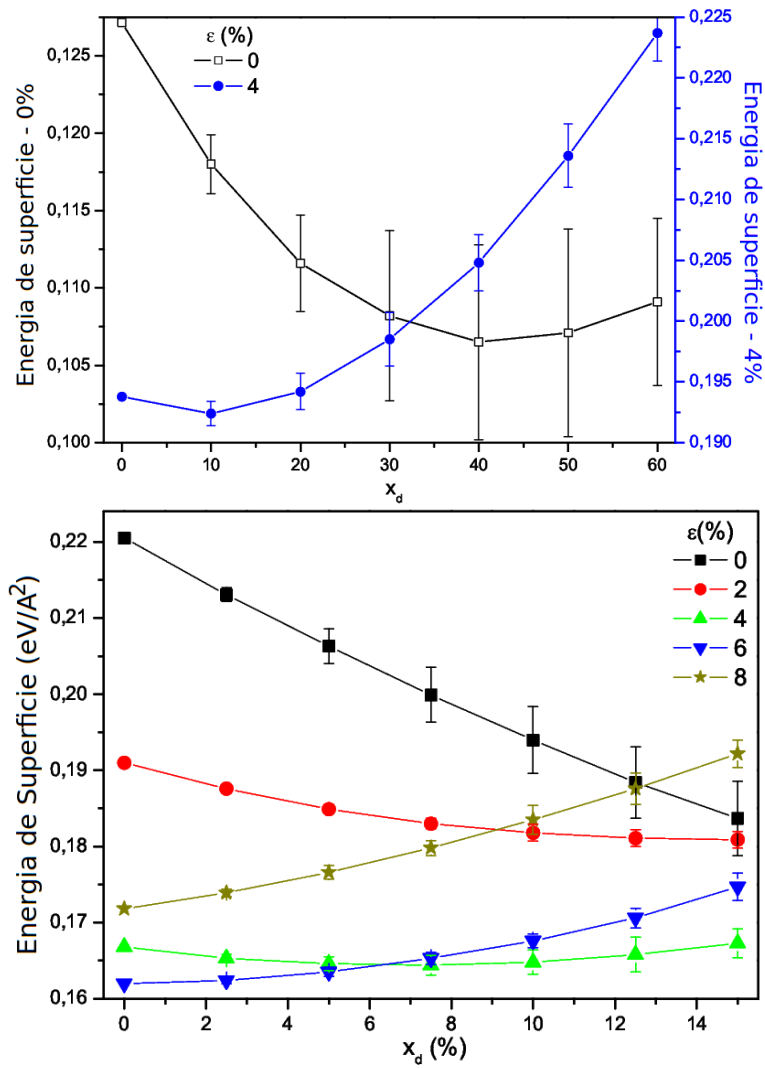
**Figura 3.22:** No gráfico (a), mostra-se a energia por área para  $1 \leq n_l \leq 4$  camadas de Pd depositadas sobre Cu(111). Em (b), mostra-se o deslocamento lateral  $\varepsilon$  em função da cobertura  $n_l$  para três temperaturas, 1, 100 e 200K.

ainda não é idêntico a  $\varepsilon = 7.6\%$ . A figura 3.22b mostra a evolução do valor ideal de  $\varepsilon$  em função da cobertura para três temperaturas. Comparando com o resultado RHEED mostrado no gráfico 3.22, nenhum acordo entre os dois resultados pode ser encontrado. Esta diferença pode estar relacionada a uma limitação do método e/ou à metodologia utilizada, ou a um modo de crescimento muito mais complexo que o considerado. Além disso, como será mostrado a seguir, a formação de ligas aleatórias de superfície não pode ser desprezada para este sistema.

De acordo com os resultados experimentais da literatura (Paniago *et. al.* (2004)), a difusão de Pd em Cu(111) é esperada para coberturas menores que 1ML e para temperaturas de ordem de 500K. Cálculos anteriores usando BFS (Canzian *et. al.* (2003)) no mesmo sistema e para uma mesma cobertura levaram à conclusão que a configuração de menor energia tinha as camadas F1 e S2 ricas em Pd. Por esta razão, para a cobertura de 1ML, a energia da superfície foi calculada em função de  $x_d$ , a porcentagem de átomos de Pd que difundiram para a camada S2. A figura 3.23a mostra os resultados desta análise para  $0 < x_d < 60$  e dois valores de  $\varepsilon$ , 0 e 4%. Do gráfico podemos concluir que, para  $\varepsilon = 0\%$ , a configuração de menor energia corresponde a  $x_d = 40\%$ , ou melhor, a seguinte distribuição: camada F1 com composição  $Pd_{60}Cu_{40}$ , S1 pura em cobre e S2  $Pd_{40}Cu_{60}$ . Para  $\varepsilon = 4\%$ , a redução em energia devido à formação de liga é significativamente menor ( $0.003eV/\text{Å}^2$ ), e a configuração mais estável ocorre para  $x_d = 10\%$ . Portanto, quando 1ML de Pd é depositado sobre Cu(111), a configuração de menor energia é uma liga de  $Pd_{60}Cu_{40}$

crescida pseudomórficamente na superfície.

Para  $n_l = 2$ , considerando novamente os cálculos por BFS da literatura (Canzian *et. al.* (2003)), a configuração de menor energia ocorre para uma camada F1 rica em Pd, F2 rica em cobre, S1 rica em Pd e S2 rica em cobre. Com este resultado em mente, avaliou-se a variação da energia em função de  $x_d$ , a porcentagem de átomos de Pd que difundem da camada F2 para a S1/S2. O resultado desta análise está mostrado na figura 3.23b para  $\varepsilon=0, 2, 4, 6$  e  $8\%$ . Deste gráfico podemos concluir que existem duas diferentes configurações de baixa energia: uma para  $\varepsilon \approx 5\%$ , com  $x_d = 10\%$  e uma para  $\varepsilon = 0\%$ , com  $x_d > 50\%$  (a energia do caso pseudomórfico vale  $0.16eV/\text{\AA}^2$  quando  $x_d = 50\%$ ). No entanto esta expansão lateral não é próxima do  $7.6\%$  obtido experimentalmente, o que demonstra uma inconsistência entre teoria e experimento. Em resumo, dado que a difusão e a temperatura são relevantes no processo de crescimento de Pd sobre Cu(111) e dada a dificuldade de se avaliar a influência simultânea de ambos, podemos dizer que as diferenças entre os resultados teóricos obtidos e os experimentais podem ser parcialmente vistos como um processo mais complexo comparado aos três sistemas anteriormente estudados.



**Figura 3.23:** Em (a), a variação da energia em função de  $x_d$  é mostrado para  $n_l = 1$ . O eixo y da esquerda (direita) corresponde a energia do caso  $\epsilon = 0$  ( $\epsilon = 4\%$ ). Em (b), o mesmo gráfico é mostrado para  $n_l = 2$  e  $\epsilon = 0, 2, 4, 6$  e  $8\%$ .

## Capítulo 4

---

### Estudos por RGL

NPs de Ag-Pd tem um importante papel em reações de hidrogenação de alta seletividade (Khan *et. al.* (2006a); Gonzalez *et. al.* (2007)) e já foram produzidas por deposição de vapor em filmes de alumínio (Khan *et. al.* (2006b)), quando determinou-se que elas possuíam uma superfície enriquecida de Ag cobrindo um núcleo que continha uma mistura desordenada de Ag e Pd com proporções similares de cada. Resultados por dinâmica molecular utilizando um potencial empírico confirmaram esta tendência (Baletto *et. al.* (2002, 2003)). Além disso, outras simulações por dinâmica molecular (Kim *et. al.* (2008)) mostraram que, para este sistema, fatores cinéticos, que favorecem outras configurações não tão estáveis além do mínimo global, são muito importantes e devem ser considerados mesmo a baixas temperaturas.

Para qualquer NP, a diversidade das possíveis geometrias que ela pode assumir cresce consideravelmente com seu tamanho. No presente momento, uma busca global completa de todas as possíveis configurações que um sistema pode assumir usando cálculos por primeiros princípios é factível apenas nos casos mais simples, isto é, em sistemas com não mais que 10-20 átomos. Para tamanhos maiores, outras técnicas e aproximações devem ser empregadas, como será feito neste trabalho. Usando uma metodologia desenvolvida anteriormente (Ferrando *et. al.* (2008b)), os seguintes 3 passos foram aplicados na busca pelas geometrias mais estáveis das NPs de Ag-Pd:

- (a) Desenvolvimento de um potencial(EP) que permita cálculos rápidos e significativamente precisos da energia de ligação de uma NP em uma dada configuração;
- (b) Aplicação de um método de busca global junto com o potencial determinado na etapa (a), de forma a extrair o conjunto das estruturas mais estáveis para cada tamanho e composição da NP;
- (c) Relaxação local por DFT de cada estrutura do conjunto determinado na etapa (b), confirmando ou não as previsões do potencial.

No caso do potencial determinado em (a) não apresentar uma boa concordância com resultados por DFT, uma reparametrização ou uma escolha de um outro potencial é feita, e os passos (b) e (c) são novamente repetidos. Neste trabalho, o número de átomos  $N_{at}$  das NPs estudadas é igual a 38, 60 e 100, e as composições consideradas são  $Ag_3Pd_1$ ,  $Ag_2Pd_2$  and  $Ag_1Pd_3$  para os casos  $N_{at} = 38, 60$  e  $Ag_2Pd_2$  para o caso  $N_{at} = 100$ .

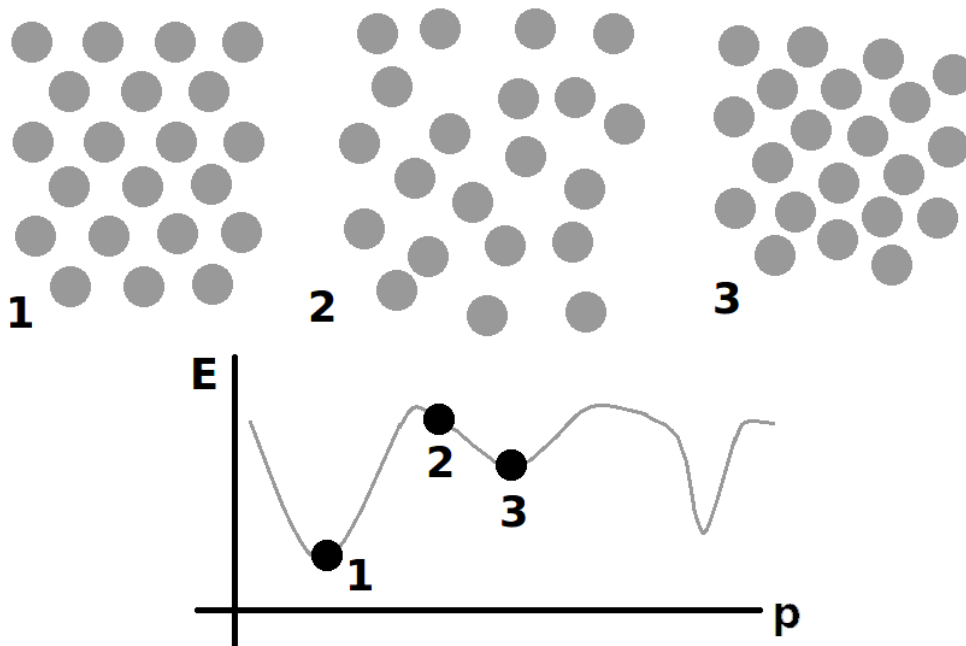
## 4.1 Detalhes da metodologia

Como explicado e mostrado no capítulo 2, uma reparametrização do potencial RGL foi realizada neste trabalho. Utilizando tanto os parâmetros originais quanto os novos, uma busca global das estruturas menos energéticas para cada tamanho e composição foi feita. Essa busca global costuma ser feita com um dos dois métodos de otimização global, o algoritmo genético, utilizado no capítulo 3, e o Basin-Hopping, que foi utilizado neste trabalho e é apresentado em seguida.

### 4.1.1 O algoritmo *Basin-Hopping*

A procura pelas geometrias mais estáveis foi realizada utilizando o algoritmo *Basin Hopping* (BH) (Doye *et. al.* (1997); Rossi *et. al.* (2006, 2009)), que consiste em determinar todos os mínimos (ou máximos) de uma curva qualquer. Para isso, em cada iteração, aplica-se uma relaxação local de forma a levar a configuração para o mínimo local mais próximo, como ilustrado na figura 4.1. Aceita-se esta mudança utilizando alguma regra de MC, associada a algum fator aleatório. Após diversas iterações, um catálogo com todos os mínimos locais encontrados é analisado e dele se extrai o mínimo global, que espera-se corresponder ao mínimo global *real* da curva em questão.

Neste trabalho, para cada  $N_{at}$  e composição, pelo menos três dinâmicas de Monte Carlo(MC) foram realizadas usando um número de iterações da ordem de



**Figura 4.1:** Esquema ilustrativo do algoritmo *Basin Hopping* utilizado neste trabalho. Em uma iteração, uma configuração num mínimo local(1) é perturbada de alguma forma(2) e uma relaxação local é aplicada de forma a levá-la para o mínimo local mais próximo(3). Aceita-se esta mudança dependendo da metodologia utilizada, que irá analisar a variação da energia  $\Delta E = E_3 - E_1$  e também irá levar em conta um fator aleatório.

$10^5$ , em conjunto com o parâmetro de ordenamento *assinatura (5,5,5) da análise de primeiros vizinhos* (Faken *et. al.* (1994); Rossi *et. al.* (2009)). Em cada passo, todos os átomos do sistema são deslocados de sua posição original de até  $1.5\text{\AA}$  em uma direção aleatória, e a nova configuração é aceita dependendo da metodologia utilizada, que pode ser uma das três seguintes:

a) utiliza-se o algoritmo de Monte-Carlo(MC) Metropolis padrão, onde aceita-se uma mudança se a variação da energia  $\Delta E$  é negativa ou se  $r$ , um número aleatório entre 0 e 1, está relacionado com  $\Delta E$  por  $r < \exp(-\Delta E/k_B T)$ . A temperatura T varia de 2000 a 4000K, lembrando novamente que o termo temperatura empregado nesta tese não possui significado físico em seu valor, apenas em sua variação ;

b) utiliza-se um algoritmo de MC que leva em conta a memória das estruturas previamente obtidas (Rossi *et. al.* (2009)), favorecendo aquelas que possuem um parâmetro de ordenamento diferente. Para alcançar isto, um termo perturbativo igual a  $w(h_A - h_B)$  é adicionado ao termo  $\Delta E$ , sendo  $h_A(h_B)$  o número de estruturas já obtidas com um parâmetro de ordenamento igual a A(B) e  $w$  um peso escolhido

como 10 nos nossos cálculos. A temperatura varia de 500 a 3000K;

c) utiliza-se o algoritmo de *Parallel Excitable Walkers* (Leary (2006); Rossi *et. al.* (2009)), no qual um conjunto de configurações iniciais, denominados *walkers*, seguem uma dinâmica típica de MC-Metropolis com um termo aditivo no cálculo de  $\Delta E$  que evita que dois ou mais *walkers* possuam o mesmo parâmetro de ordenamento. Neste trabalho, cinco *walkers* foram utilizados, junto com um termo de repulsão de 0.7eV e uma temperatura variando de 100 a 1000K.

Como último passo, uma vez que um conjunto grande de mínimos locais / estruturas estáveis é obtido, uma busca pelo melhor arranjo químico para cada geometria é feita utilizando um algoritmo de Basin-Hopping onde se permite apenas trocas entre diferentes elementos químicos e entre primeiros vizinhos (Paz-Borbón *et. al.* (2008b)), a baixas temperaturas (entre 100K e 200K) e com um número de interações igual a 50000.

#### 4.1.2 As geometrias

As geometrias obtidas neste trabalho estão mostradas na figura 4.2. Todas já foram encontradas e descritas previamente em trabalhos anteriores (Paz-Borbón *et. al.* (2008a); Baletto *et. al.* (2002)) e no capítulo 3 desta tese, e portanto faremos apenas uma breve descrição de cada uma.

- fcc, TO, fcc-sf, fcc-twin, hcp, fcc-hcp

Geometrias *fcc* são pedaços de cristais infinitos *fcc*, cortados de forma a expor faces (111) e (100). A maneira como este corte é feito diferencia as diferentes configurações mostradas. Entre elas, TO é um octaedro truncado, *fcc-sf* é uma *fcc* que apresenta uma ou mais falhas de empacotamento, *fcc-twin* é uma *fcc* com *twin boundaries*, hcp é uma estrutura cristalina com empacotamento (A-B-A) em vez do empacotamento (A-B-C) na direção (111) e *fcc-hcp* é uma estrutura mista apresentando os dois tipos de empacotamento.

- Ih, aM-Ih and double-Ih

Icosaedros do tipo Mackay(Ih) apresentam vinte faces (111) com números de átomos valendo 13, 55, 147, etc... quando o empacotamento é perfeito. Como neste trabalho focamos em três tamanhos, 38, 60 e 100, todos os Ih apresentados são incompletos. O icosaedro anti-Mackay (aM-Ih) obtido no caso de 100 átomos corresponde a um Ih Mackay com 55 átomos coberto por 45 átomos localizados em sítios anti-Mackay perfeitos. O Ih duplo (double-Ih) é formado



ao se mesclar dois Ih, cobrindo-os com átomos adicionais de forma a expor faces com 6 desdobramentos.

- Dh, Dh-cp and Dh-fcc

Decaedros de Marks(Dh) são decaedros que apresentam um número variável de truncamento e reentrâncias, expondo faces (100) e (111). Dh-cp correspondem a uma mistura de Dh com *fcc*, de forma a expor de 5 a 6 desdobramentos (Paz-Borbón *et. al.* (2008a)). *Dh-fcc* é uma estrutura híbrida que exibe um crescimento do tipo *fcc* sobre um pequeno Dh.

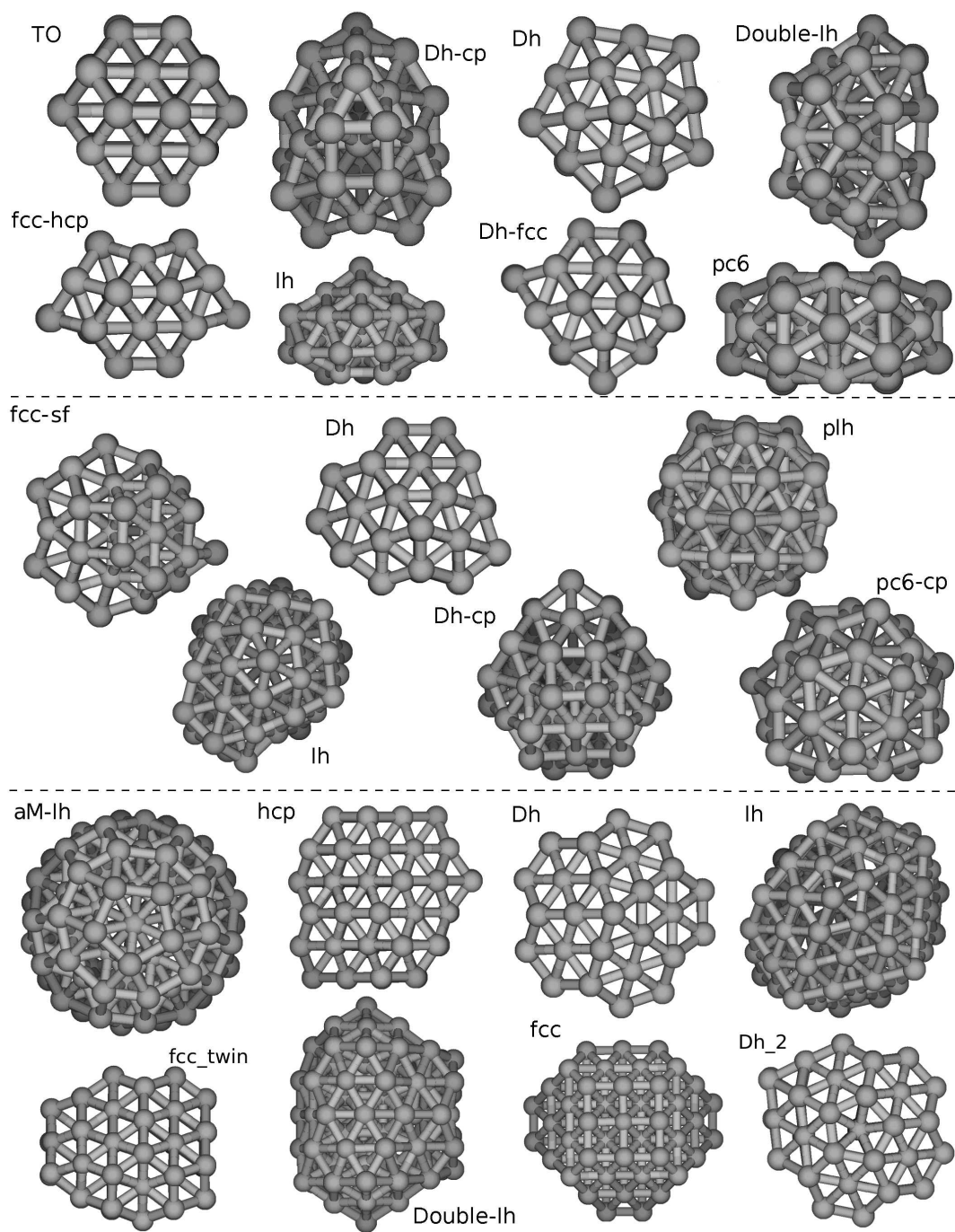
- pIh, pc6 and pc6-cp

Estruturas poli-icosaédricas(pIh) são construídas ao se agrupar pequenos Ih (Rossi *et. al.* (2004)). O caso especial pc6 representa um pIh com 38 átomos composto de 6 Ih com 13 átomos formando uma estrutura hexagonal, onde cada Ih elementar compartilha 4 átomos com cada um de seus dois vizinhos. Esta estrutura atua como um núcleo para o crescimento de outros pIh, representados pelo símbolo pc6-cp.

## 4.2 Resultados e discussão

### 4.2.1 38 átomos

Uma busca global das estruturas mais estáveis com 38 átomos e composição  $\text{Ag}_2\text{Pd}_2$  foi feita utilizando os dois conjuntos de parâmetros das tabelas 2.1, 2.4 e 2.5. As estruturas obtidas estão ilustradas na figura 4.2. Utilizando o pacote QE, cada estrutura obtida com o conjunto original(TO-O, Dh-Oa, Dh-Ob, Ih-O, pc6-O) e o novo (TO-Na, TO-Nb, Dh-N, Ih-N, pc6-N) foi relaxada e os valores das energias relativas obtidas estão na tabela 4.1. Os índices *a* e *b* representam diferentes *homotops*, estruturas que possuem a mesma geometria mas arranjos químicos diferentes. Desta tabela, pode ser extraído que um melhor acordo RGL-DFT foi obtido com os novos parâmetros em comparação com os originais. Em particular, ambos concordam que o TO é a geometria de menor energia, em contraste com os parâmetros originais que prevêem que as geometrias Ih e pIh são as mais estáveis. No geral, independente da parametrização utilizada, o potencial tende a superestimar a estabilidade das estruturas não-cristalinas, que são 0.9eV mais energéticas que as cristalinas de acordo com a DFT. Estas discrepâncias se devem a dois fatores: o pequeno número



**Figura 4.2:** As diferentes geometrias obtidas para as NPs de Ag-Pd com 38 (parte superior), 60 (meio) e 100 (parte inferior) átomos.

de átomos do sistema, que possui apenas de 5-7 átomos no núcleo e o fato das estruturas não cristalinas serem altamente desordenadas, lembrando que o potencial foi ajustado levando em conta cristais de volume e superfícies perfeitas em direções de alta simetria.

**Tabela 4.1:** Para NPs de Ag-Pd com 38 átomos e composição  $Ag_{19}Pd_{19}$ , a energia (em eV) das geometrias menos energéticas obtidas com o conjunto original (TO-O, Dh-Oa, Dh-Ob, Ih-O, pc6-O) e novo (TO-Na, TO-Nb, Dh-N, Dh-N, Ih-N, pc6-N) de parâmetros são comparados diretamente a cálculos por DFT realizados. Os índices "a" e "b" representam diferentes *homotops*.

Geometria	Original	Novo	DFT
TO-Na	0.000	0.000	0.000
TO-Nb	0.001	0.001	0.052
TO-O	-0.007	0.001	0.134
Ih-N	0.041	0.075	0.856
Dh-Oa	0.319	0.514	0.936
Ih-O	-0.033	0.152	0.946
pc6-N	-0.003	0.334	0.972
Dh-Na	0.362	0.513	0.972
Dh-Nb	0.369	0.521	1.048
pc6-O	-0.092	0.341	1.053
Dh-Ob	0.488	0.649	1.284

Para as duas outras composições,  $Ag_1Pd_3$  e  $Ag_3Pd_1$ , as estruturas mais estáveis obtidas são similares às mostradas na figura 4.2, com pequenas mudanças nas posições de alguns poucos átomos. As energias relativas em função das diferentes geometrias está mostrado na tabela 4.2 para cada composição. Destes resultados, podemos ver que o novo potencial concorda com as previsões por DFT em relação a geometria mais estável, mas as diferenças em energia entre outras geometrias menos estáveis não é previsto corretamente. Essas diferenças são maiores para as NPs ricas em Pd, onde as geometrias não-cristalinas são excessivamente estabilizadas, e o inverso ocorre para as NPs ricas em Ag. É interessante notar também que apenas para as NPs ricas em Ag o mínimo global é um Ih, sendo um TO para os outros casos.

Para concluir o estudo destas NPs com 38 átomos, uma análise do arranjo químico das estruturas mais estáveis obtidas é também feito. Como encontrado e discutido na literatura (Rossi *et. al.* (2005); Paz-Borbón *et. al.* (2008a)), os sites preferenciais para os átomos de Ag em NPs ricas em Ag são no núcleo, com coordenação 12, ou no centro das faces (111), com coordenação 9, como mostrado

**Tabela 4.2:** Para estruturas com 38 átomos com composições  $\text{Ag}_9\text{Pd}_{29}$  e  $\text{Ag}_{29}\text{Pd}_9$ , a diferença em energia (em eV) com respeito ao mínimo global é mostrado para as geometrias mais estáveis encontradas com o novo conjunto de parâmetros.

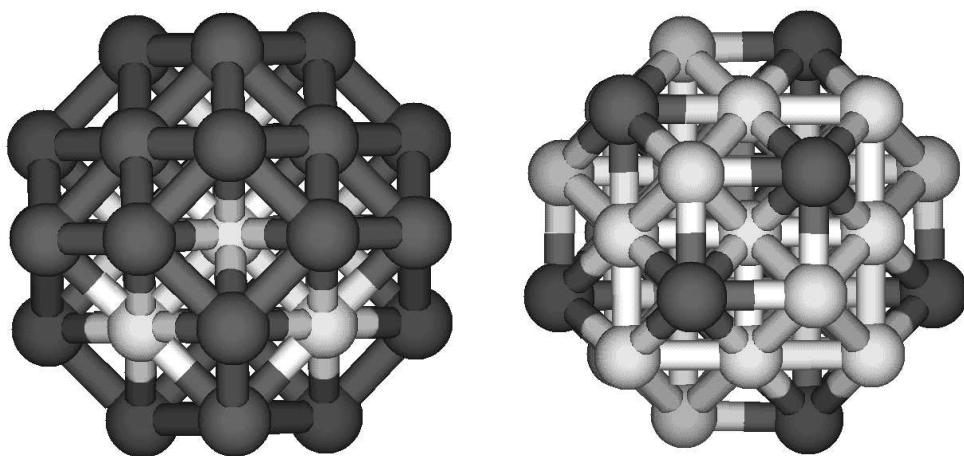
$\text{Ag}_9\text{Pd}_{29}$				$\text{Ag}_{29}\text{Pd}_9$			
Geometria	Original	Novo	DFT	Geometria	Original	Novo	DFT
TO	0.000	0.000	0.000	Ih-a	0.393	0.000	0.000
fcc-hcp	0.382	0.674	0.898	Dh-cp	0.898	0.453	0.107
Dh-fcc	0.402	0.627	0.929	Ih-b	0.417	0.061	0.239
Dh	0.300	0.423	1.084	Dh-fcc	1.004	0.514	0.364
Ih-b	0.232	0.176	1.258	Double-Ih	0.533	0.373	0.433
Ih-a	0.103	0.086	1.274	Dh	0.630	0.440	0.450
Dh-cp	0.377	0.673	1.458	TO	0.763	0.038	0.604
pc6	0.769	0.922	1.910	fcc-hcp	1.025	0.568	0.796
Double-Ih	0.743	0.787	2.485	pc6	0.000	0.204	1.604

na figura 4.3 para um TO com composição  $\text{Ag}_2\text{Pd}_2$ . Para NPs ricas em Pd, também mostrado na mesma figura, os átomos de Ag, como esperado, ficam em sítios de baixa coordenação, nos vértices do TO, segundos vizinhos um do outro de forma a maximizar o número de ligações Ag-Pd. Essa tendência de maximização de ligações mistas e segregação de Ag para a superfície é esperado para todas as geometrias e para qualquer tamanho, sendo importante manter em mente.

No geral, um acordo razoável entre os resultados encontrados com o novo potencial e por DFT foram encontrados. Para todas as composições, os métodos concordam em qual é a geometria do mínimo global, apesar do ordenamento energético das outras geometrias menos estáveis apresentar um desvio consideravelmente grande. Como dito antes, espera-se que este acordo melhore a medida que o tamanho da NP aumenta, devido a estas assumirem uma forma mais cristalina, o regime no qual a parametrização do potencial foi realizado.

## 4.2.2 60 átomos

Seguindo um procedimento similar ao caso anterior, uma busca global das estruturas mais estáveis de acordo com o novo potencial para NPs com 60 átomos e para as composições  $\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{45}$ ,  $\text{Ag}_{30}\text{Pd}_{30}$  e  $\text{Ag}_{45}\text{Pd}_{15}$  foi feita. As seis principais geometrias obtidas estão representadas na figura 4.2, e suas energias relativas estão na tabela 4.3. De acordo com o novo potencial, as geometrias Ih são as mais estáveis para todas as composições, seguidas das *fcc* e das Dh. As estruturas poli-icosaédricas



**Figura 4.3:** O TO com o arranjo químico mais estável para duas composições,  $\text{Ag}_{29}\text{Pd}_9$  (a esquerda) e  $\text{Ag}_9\text{Pd}_{29}$  (a direita). Átomo de Pd estão pintados de branco e os de Ag de cinza.

são consideravelmente menos estáveis, tendo uma energia de 1 a 1.8eV maior dependendo se a concentração de Ag é alta ou baixa, respectivamente. As previsões por DFT, mostradas também na mesma tabela, confirmam que o Ih é a estrutura mais estável, e portanto a mistura Ag-Pd favorece as estruturas não-cristalinas que possuem uma tensão interna não nula. Além disso, há um cruzamento claro entre as demais estruturas: para regimes ricos em Pd, elas são *fcc* seguidas por Dh e pIh; para composições similares, elas são Dh seguidos por estruturas *fcc* que possuem uma energia 0.3eV superior; para regimes ricos em Ag, elas são Dh seguidos por estruturas *fcc* com energia 1.0eV superior. De uma maneira geral, um ótimo acordo RGL-DFT qualitativo foi obtido, principalmente para a composição  $\text{Ag}_2\text{Pd}_2$  onde o ordenamento energético entre as estruturas foi corretamente descrito. No entanto, o acordo quantitativo foi no máximo satisfatório, principalmente se considerarmos as geometrias poli-icosaédricas que apresentam desvios superiores a  $\pm 1\text{eV}$ .

Antes de se prosseguir para o caso com 100 átomos, é importante discutir a origem das discordâncias obtidas até agora. Lembrando que nas NPs ricas em prata os átomos de Pd estão em sítios de alta coordenação, uma reanálise da tabela 4.3 mostra que o potencial, com respeito a DFT, subestima a força das ligações mistas de Ag-Pd, e portanto superestima a estabilidade das geometrias TO. Ao mesmo tempo, nas estruturas ricas em Pd, dado que o PP utilizado para os átomos de Pd tendem a subestimar significativamente o módulo de Bulk experimental (ver capítulo 2, PP-GGA para o Pd), estima-se que os resultados por DFT subestimam o ganho em energia das estruturas não cristalinas onde há tensão interna. Este fato pode explicar

**Tabela 4.3:** Para NPs com 60 átomos e composições  $\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{45}$ ,  $\text{Ag}_{30}\text{Pd}_{30}$  e  $\text{Ag}_{45}\text{Pd}_{15}$ , a diferença em energia (em eV) com respeito ao mínimo global é mostrado para as geometrias mais estáveis encontradas com o novo conjunto de parâmetros.

$\text{Ag}_{15}\text{Pd}_{45}$				$\text{Ag}_{30}\text{Pd}_{30}$				$\text{Ag}_{45}\text{Pd}_{15}$			
Geom.	Original	Novo	DFT	Geom.	Original	Novo	DFT	Geom.	Original	Novo	DFT
Ih	0.000	0.000	0.000	Ih	0.000	0.000	0.000	Ih	0.000	0.000	0.000
fcc	0.205	0.767	0.439	Dh-cp	0.201	0.486	0.090	Dh	0.445	0.528	1.120
pIh	0.770	1.837	0.529	Dh	0.358	0.591	0.271	Dh-cp	0.484	0.415	1.482
Dh-cp	0.148	0.685	0.694	fcc	0.318	0.594	0.419	fcc	0.654	0.596	1.966
Dh	0.112	0.774	0.815	pc6-cp	0.509	1.359	0.589	pIh	0.197	0.930	2.009
pc6-cp	0.970	2.023	0.885	pIh	0.538	1.480	0.836	pc6-cp	0.044	0.839	2.074

o porque das estruturas pIh e pc6-cp serem tão estáveis para concentrações ricas em Pd de acordo com a DFT, um comportamento não reproduzido pelo potencial. Para NPs muito maiores ( $N_{at} > 100$ ), esta análise deve ser mantida em mente pois este padrão ainda estará presente, ainda que numa magnitude menos expressiva.

### 4.2.3 100 átomos

A busca global pelas estruturas mais estáveis usando o novo potencial foi realizada apenas para a composição  $\text{Ag}_2\text{Pd}_2$ . As oito melhores geometrias encontradas estão mostradas na figura 4.2 e as energias relativas de cada uma delas estão na tabela 4.4. Analisando estes resultados, fica claro que para este tamanho e composição, o acordo RGL-DFT é bom. Não apenas o mínimo global é previsto corretamente, mas uma boa concordância qualitativa e quantitativa é obtida. Este resultado sugere que NPs de Ag-Pd com 100 átomos ou mais já possuem uma estrutura que relembra à de volume, com aproximadamente 30 átomos no núcleo. Por isso, espera-se que para tamanhos maiores que 100 átomos, o potencial apresente uma precisão ainda melhor, podendo ser unicamente utilizado desde que suas limitações discutidas nos outros dois casos anteriores sejam mantidas em mente. Um outro ponto importante é a mudança da geometria mais estável, que neste regime é um Dh em vez de um Ih. Este resultado era esperado se levarmos em conta os resultados por BFS já apresentados no capítulo 3 e também da literatura (Baletto *et. al.* (2002)), que mostram a tendência de NPs de mudarem de Ih para Dh para *fcc* quando seu tamanho aumenta de poucas dezenas de átomos para alguns milhares. Além disso, notamos mais uma vez que os parâmetros originais apresentam um acordo inferior, superestimando a estabilidade das geometrias não-cristalinas.

Por último, um estudo mais detalhado da precisão do novo potencial em relação a DFT no que diz respeito apenas o arranjo químico foi feito. Para quatro diferentes geometrias, avaliou-se a energia de dois ou mais *homotops* (NPs com mesma geometria mas arranjos químicos diferentes) com o novo potencial e com a DFT. A comparação das previsões de cada método está mostrado na tabela 4.5, onde pode ser visto que ambos concordaram em qual é o arranjo químico menos energético, para as quatro geometrias estudadas. No entanto, uma comparação quantitativa mostra que o desvio entre os dois métodos é considerável, principalmente se levarmos em conta que a geometria das NPs comparadas é a mesma, e apenas a configuração química é diferente. Portanto, deve-se manter em mente, no estudo de NPs maiores, que um desvio de 3meV por átomo pode ser encontrado quando *homotops* forem comparados.

**Tabela 4.4:** Para NPs com 100 átomos e composição  $\text{Ag}_{50}\text{Pd}_{50}$ , a diferença em energia (em eV) com respeito ao mínimo global é mostrado para as geometrias mais estáveis encontradas com o novo conjunto de parâmetros.

Geometria	Original	Novo	DFT
Dh	0.021	0.000	0.000
Ih	0.000	0.350	0.510
Ih-AM	0.104	0.960	0.600
fcc-sf	0.285	0.478	0.868
Double-Ih	0.447	0.848	1.719
fcc-twin	0.676	1.167	1.807
fcc	1.139	1.488	1.834
hcp	1.113	1.827	2.456

**Tabela 4.5:** Diferenças em energia entre diferentes *homotops*(NPs com mesma geometria mas arranjos químicos diferentes) a composição  $\text{Ag}_{50}\text{Pd}_{50}$ .

Geometria	<i>Homotop</i>	EP	DFT
Dh	1	0.000	0.000
	2	0.059	0.306
Ih	1	0.000	0.000
	2	0.007	0.308
	3	0.137	0.369
aM-Ih	1	0.000	0.000
	2	0.083	0.012
hcp	1	0.000	0.000
	2	0.212	0.092

### 4.3 Conclusões

Neste trabalho, uma reparametrização do potencial RGL para o sistema Ag-Pd foi feita. Os resultados obtidos mostraram que os novos parâmetros melhoraram consideravelmente o acordo RGL-DFT, tanto qualitativamente quanto quantitativamente, e corrigiram a maior deficiência apresentada pelos parâmetros originais, que é a previsão de que, para estruturas com 38 átomos, as geometrias mais estáveis são as poli-icosaédricas para grande parte das composições, em desacordo com resultados por DFT.

O novo conjunto de parâmetros do potencial reproduz corretamente as estruturas



mais estáveis para todos os tamanhos. Além disso, o acordo RGL-DFT melhora a medida que o tamanho aumenta, dado o ótimo acordo obtido para as estruturas com 100 átomos. No entanto, ainda existem algumas discrepâncias que não foram corrigidas, como a tendência do novo potencial de subestimar a força da interação entre Ag-Pd. De qualquer forma, o potencial RGL com a nova parametrização parece ser uma ferramenta teórica suficientemente precisa no estudo de NP maiores, com até 50000 átomos, onde cálculos por DFT são custosos demais para serem utilizados.

# Capítulo 5

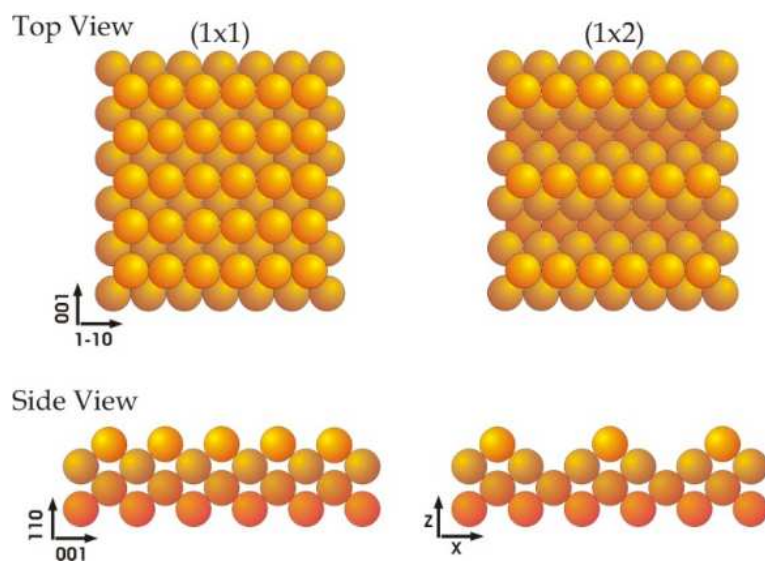
---

## Estudos por DFT

A seguir, os três sistemas estudados apenas com DFT são apresentados. Primeiro, uma análise estrutural da superfície de Au(110) limpa (dos Reis *et. al.* (2010)) foi feita, determinando as distâncias entre átomos das seis primeiras camadas. Os resultados obtidos foram diretamente comparados a análise por LEED feita no mesmo laboratório de Física de superfícies, e um ótimo acordo teoria-experimento foi obtido. Seguindo o mesmo procedimento, a reconstrução da superfície de Au(110) induzida pela deposição de 0.5ML de Sb foi estudado e novamente um ótimo acordo entre teoria e experimento foi encontrado. Por último, num trabalho realizado em colaboração com o professor Dr. Juan González do departamento de Física da UFMG, o cálculo da energia necessária para se remover um átomo de Ga da superfície reconstruída de GaAs(111)c(2x2)-B foi feito e o resultado foi utilizado para dar apoio as conclusões do trabalho experimental realizado.

### 5.1 A superfície limpa de Au(110)

Ouro e ligas de ouro são largamente utilizadas em diversas aplicações tecnológicas modernas por apresentarem boas propriedades mecânicas e térmicas, além de uma grande resistência à corrosão. Como catalisador, o ouro é tradicionalmente considerado como um material inerte. Contudo, ligas de ouro podem apresentar características catalíticas bem mais favoráveis, mantendo todas as boas propriedades



**Figura 5.1:** A esquerda, a superfície de Au(110) não reconstruída é mostrada. A direita, pode-se ver a reconstrução 1x2 (também chamada de *missing row*) observada experimentalmente.

mencionadas. Dado que a estrutura e a geometria da superfície são tão importantes quanto o material que a compõe no que faz referência a suas propriedades catalíticas, o conhecimento detalhado da posição de cada átomo e/ou camada na superfície é de vital importância. Portanto, antes de se iniciar um estudo de uma liga qualquer, é de extrema utilidade a caracterização precisa da superfície limpa, como foi feito neste trabalho (dos Reis *et. al.* (2010)).

O estudo por LEED de maior precisão da superfície Au(110) foi realizado por Moritz *et. al.* (Moritz *et. al.* (1985)) em 1985, quando determinou que a reconstrução 1x2, ou *missing row*, ilustrada na figura 5.1, é a mais estável a temperatura ambiente. No entanto, o fator de Pendry  $R_P$ , que caracteriza a diferença entre as curvas I-V obtidas no experimento e previstas teoricamente por cálculos de espalhamento múltiplo utilizando as curvas experimentais obtidas, foi de 0,35, um valor alto comparado aos fatores  $R_P$  de outras superfícies limpas de metais *fcc*, que é da ordem de 0,10 e 0,20. Este fato indica que esta estrutura não foi completamente determinada, e portanto um novo estudo buscando uma maior precisão será feito.

Neste trabalho uma análise por LEED da superfície (1x2) de Au(110) foi realizado no laboratório de Física de Superfícies da UFMG. Nesta análise, reconfirmou-se que há reconstrução e que ela é de fato a 1x2. No entanto, um fator  $R_P$  de 0.20 obtido foi bem menor do que o melhor encontrado na literatura. Para complementar

esta análise, cálculos por DFT também foram realizados no mesmo laboratório a fim de determinar as relaxações interatômicas desta estrutura e enriquecer o estudo. Na próxima seção os detalhes do cálculo por DFT são apresentados e então comparados aos da análise feita por LEED. Detalhes do procedimento experimental, bem como os padrões LEED e as curvas LEED-IV obtidas, podem ser encontrados na literatura (dos Reis *et. al.* (2010)).

### 5.1.1 Detalhes do cálculo por DFT

As equações de Kohn-Sham foram resolvidas usando-se quatro diferentes pseudo-potenciais, três deles com correção escalar relativística e o quarto utilizando uma correção completa<sup>1</sup>. As integrais na zona de Brillouin foram realizadas usando uma amostragem do tipo Monkhorst-Pack com  $16 \times 6 \times 2$  pontos  $k$  para a superfície reconstruída e uma amostra com  $24 \times 24 \times 24$  pontos  $k$  nos cálculos de volume. Para a determinação da energia de um átomo isolado apenas o ponto  $\Gamma$  foi utilizado. Em todos os cálculos, a energia de corte usada para as funções de onda e para a densidade de carga foram, respectivamente, 550eV e 5500eV.

A superfície Au(110)(1x2) foi reproduzida usando-se uma fatia (*slab*) simétrica composta de 17 camadas, dando um total de 32 átomos. O tamanho da região de vácuo que separa fatias vizinhas é igual a  $10\text{\AA}$ , o suficiente para evitar qualquer influência entre supercélulas vizinhas. Durante a relaxação da geometria, a posição de todos os átomos (com exceção dos átomos da camada do meio da fatia que foram mantidos fixos) foi otimizada sem quaisquer vínculos até que as forças em cada átomo fosse menor que  $0.03\text{eV}/\text{\AA}$ .

Usando cada um dos 4 PPs, as propriedades de equilíbrio no volume de um cristal de ouro foram avaliadas e os resultados obtidos estão na tabela 5.1, junto com os valores experimentais conhecidos. Como pode ser notado, as diferenças entre teoria e experimento são significativas: até  $\pm 2\%$  de desvio para o parâmetro de rede e  $\pm 20\%$  para a energia de coesão e módulo de Bulk. Ainda mais importante, a comparação entre diferentes pseudopotenciais mostra que funcionais GGA e LDA apresentam um comportamento oposto quando comparados aos valores experimentais. Dado que as distâncias interatômicas da Au(110)(1x2) podem ser muito sensíveis a estes desvios, é extremamente importante levar em conta a previsão de cada PP. Para tanto, o seguinte procedimento foi adotado: primeiramente, para cada PP as distâncias entre camadas foram avaliadas em porcentagem do parâmetro de rede. Posteriormente,

---

<sup>1</sup>Os pseudopotenciais são *Au.pbe-nd-rrkjus.UPF*, *Au.pw91-van-ak.UPF*, *Au.pz-d-rrkjus.UPF* e *Au.rel-pz-rrkjus.UPF*. Eles foram retirados da página da web [www.quantum-espresso.org](http://www.quantum-espresso.org).

eles foram convertidos para Angstrom usando o valor experimental de  $4.08\text{\AA}$  para o parâmetro de rede de volume. Os valores mostrados na tabela 5.2 são, portanto, uma média dos resultados obtidos por cada PP. O erro foi avaliado determinando-se o desvio máximo do valor médio.

**Tabela 5.1:** Parâmetro de rede de equilíbrio( $a_e$ ), energia de coesão ( $\xi$ ) e módulo de Bulk(B) determinados por cada um dos 4 diferentes PPs usados neste trabalho. EC representa o tipo de *Exchange-correlation* usado e FR faz referência ao pseudopotencial completamente relativístico.

EC	$a_e(\text{\AA})$	$\xi(\text{eV})$	B(GPa)
PBE(GGA)	4.18	2.99	144
PW91(GGA)	4.15	3.08	142
PZ(LDA)	4.05	4.33	196
PZ-FR(LDA)	4.04	4.50	201
Literatura (Kittel (2005))	4.08	3.8	173.2

### 5.1.2 Resultados

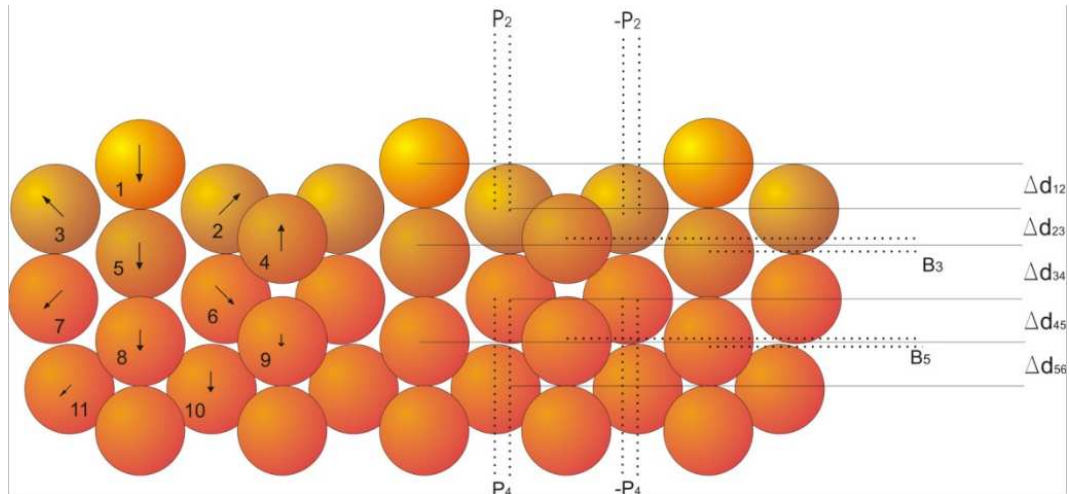
Os resultados obtidos por LEED e por DFT para as relaxações das primeiras camadas estão na tabela 5.2. Nota-se o bom acordo entre teoria-experimento obtido. Independente do PP utilizado, teoria e experimento prevêm as seguintes características: uma grande compressão de  $\pm 0.30\text{\AA}$  da primeira camada; um registro, ou *row pairing* (ver distâncias  $p_2$ ,  $p_4$  e  $p_6$  na figura 5.2) significativo de  $\pm 0.05\text{\AA}$  na segunda e quarta camadas e desprezível na sexta; um grande *rumpling* (ver distâncias  $b_3$  e  $b_5$  na figura 5.2) de  $\pm 0.30\text{\AA}$  na terceira camada e praticamente nulo na quinta camada. No geral, é interessante notar que da quinta camada em diante, as relaxações já são desprezíveis, estando dentro do erro experimental ou teórico.

Comparando a resultados teóricos encontrados na literatura, mostrados na tabela 5.3, um bom acordo é encontrado, especialmente quando as comparações são feitas com resultados mais recentes. Em particular, um ótimo acordo entre os resultados por DFT obtidos por nós e por Landmann *et al.* (Landmann *et al.* (2009)), usando também uma base de ondas planas mas efetuando cálculos considerando todos os elétrons (sem PP), foi obtido. O leitor interessado nos resultados experimentais da literatura, bem como numa maior discussão dos resultados obtidos, é convidado a ler o trabalho publicado (dos Reis *et al.* (2010)).

Com a estrutura do Au(110)1x2 bem resolvida e a metodologia experimental e teórica validada, um segundo sistema mais complexo e mais rico foi analisado: a deposição de Sb sobre esta mesma superfície. Seguindo um procedimento similar,

**Tabela 5.2:** Relaxação de cada átomo (At) das seis primeiras camadas(C) da superfície de Au(110)(1x2) (ver figura 5.2 para uma ilustração da numeração utilizada e do registro). Todos os valores estão em Angstrom, lembrando que a distância interplanar de equilíbrio entre dois planos vizinhos no interior do Au(110) vale  $d_{b-b} = 1.44\text{\AA}$ .

At	C	Registro ( $p_i$ )		Distância interplanar	
		LEED	DFT	LEED	DFT
1	1	-	-	$d_{12} = 1.15 \pm 0.02$	$d_{12} = 1.17 \pm 0.04$
2	2	$+0.06 \pm 0.05$	$+0.02 \pm 0.01$	$d_{23}^{min} = 1.29 \pm 0.02$	$d_{23}^{min} = 1.28 \pm 0.01$
3	2	$-0.06 \pm 0.05$	$-0.02 \pm 0.01$	$d_{23}^{max} = 1.59 \pm 0.02$	$d_{23}^{max} = 1.60 \pm 0.03$
4	3	-	-	$d_{34}^{min} = 1.34 \pm 0.02$	$d_{34}^{min} = 1.30 \pm 0.01$
5	3	-	-	$d_{34}^{max} = 1.63 \pm 0.03$	$d_{34}^{max} = 1.62 \pm 0.02$
6	4	$+0.07 \pm 0.04$	$+0.07 \pm 0.01$	$d_{45}^{min} = 1.43 \pm 0.02$	$d_{45}^{min} = 1.44 \pm 0.01$
7	4	$-0.07 \pm 0.04$	$-0.07 \pm 0.04$	$d_{45}^{max} = 1.44 \pm 0.02$	$d_{45}^{max} = 1.47 \pm 0.01$
8	5	-	-	$d_{56}^{min} = 1.43 \pm 0.03$	$d_{56}^{min} = 1.43 \pm 0.01$
9	5	-	-	$d_{56}^{max} = 1.44 \pm 0.05$	$d_{56}^{max} = 1.45 \pm 0.01$
10	6	$+0.004 \pm 0.08$	$+0.006 \pm 0.001$	$d_{6-b} = 1.44 \pm 0.03$	$d_{6-b} = 1.44 \pm 0.01$
11	6	$-0.004 \pm 0.08$	$-0.006 \pm 0.001$	$d_{b-b} = 1.44 \pm 0.00$	$d_{b-b} = 1.44 \pm 0.00$



**Figura 5.2:** Vista lateral da superfície reconstruída de Au(110)c2x2. As valor das relaxações dos átomos enumerados estão mostrados na tabela 5.2.

**Tabela 5.3:** Esta tabela mostra os resultados teóricos obtidos neste trabalho (negrito) e os encontrados na literatura. Todos os valores estão em angstroms.

$\Delta d_{ij}$	DFT Landmann <i>et. al.</i> (2009)	DFT Nduwimana <i>et. al.</i> (2003)	MEAM (Yamagishi <i>et. al.</i> (2000))	<b>DFT</b>
$\Delta d_{12}$	-0.32	-0.25	-0.24	<b>-0.27</b>
$\Delta d_{23}$	+0.03	+0.02	+0.45	<b>0.00</b>
$\Delta d_{34}$	0	+0.03	-0.14	<b>+0.02</b>
$\Delta d_{45}$	+0.03			<b>+0.02</b>
$\Delta d_{56}$				<b>0.00</b>
$\Delta d_{6-b}$				<b>0.00</b>
$p_2$	0.04	0.02	0.02	<b>0.02</b>
$p_4$	0.07	0.03		<b>0.07</b>
$p_6$				<b>0.006</b>
$b_3$	0.35	0.04	1.04	<b>0.32</b>
$b_5$				<b>0.02</b>

um estudo por LEED-DFT foi realizado, e os resultados obtidos são mostrados em seguida.

## 5.2 Sb sobre Au(110)

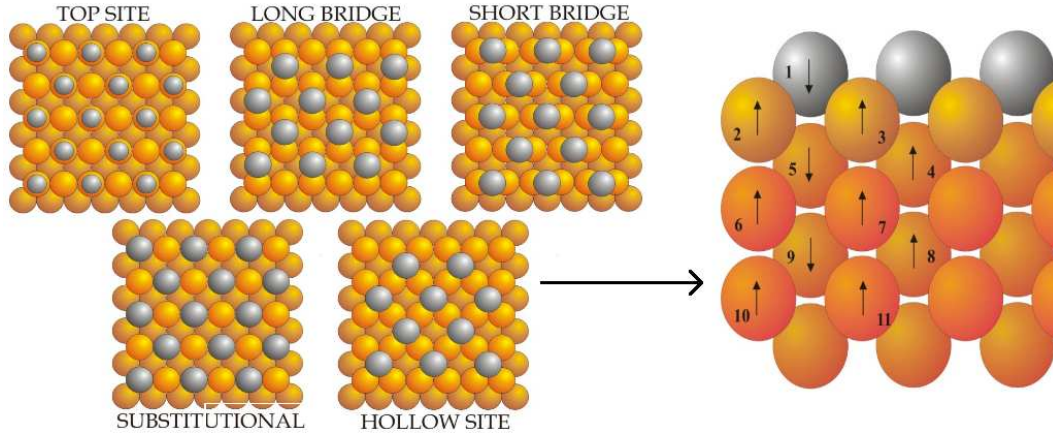
Resultados por raios-X encontrados na literatura (Lyman *et. al.* (2006)) mostram que a deposição de Sb sobre Au(110) inibe a reconstrução Au(110)(1x2) descrita na última seção. Além do mais, concluiu-se que os átomos de Sb depositados substituíam os de Au da superfície em um padrão (c2x2), i.e, uma estrutura (c2x2)-substitucional foi formada. A análise por LEED realizada neste trabalho também obteve que a reconstrução *missing row* da superfície limpa de Au(110) é inibida, mas a estrutura que melhor ajustou as curvas LEED-IV obtidas no experimento LEED não foi a (c2x2)-substitucional, e sim a *c2x2-hollow*, onde os átomos de Sb ficam nos sítios vazios acima da superfície de Au(110).

A figura 5.3 mostra os modelos analisados por LEED. Neste estudo o melhor fator  $R_P$  obtido foi  $R_P = 0.30 \pm 0.03$  para o modelo *c2x2-hollow*, enquanto que o modelo c2x2-substitucional apresentou  $R_P = 0.46 \pm 0.04$ . O baixo valor do erro e da magnitude do fator  $R_P$  junto com o fato de se ter repetido mais de uma vez sugere fortemente que a estrutura *c2x2-hollow* seja de fato mais estável que a substitucional, e portanto mais provável de ser obtida. De forma a enriquecer o estudo feito por LEED, usou-se novamente a DFT na determinação das relaxações inter-atômicas do modelo de menor fator  $R_P$  e no estudo da energia de adesão de diferentes modelos.

A tabela 5.4 mostra os valores das relaxações obtido por LEED e por DFT referente ao melhor modelo *c2x2-Hollow*. Como pode ser visto, o acordo qualitativo e quantitativo é bom, com as distâncias interplanares concordando dentro de um desvio de 3%. Além disso, uma pequena discordância entre os PPs GGA e LDA para a força da ligação Au-Sb pode ser notada, com o LDA subestimando a distância e o GGA superestimando-a em relação aos resultados por LEED. Este comportamento mostra a importância de se usar pelo menos dois tipos de PP em um estudo por DFT, dando uma idéia das deficiências e limitações de cada um deles e dos dois em conjunto.

Além da comparação entre as relaxações, as energia de adesão do Sb na superfície de Au(110) para o melhor modelo encontrado por cada técnica experimental foram comparadas, utilizando as seguintes equações (Nie *et. al.* (2006)):





**Figura 5.3:** Os cinco modelos testados no estudo por LEED. A estrutura com melhor fator  $R_p$  obtida foi a  $c2x2$ -*hollow*. Ao lado, uma vista lateral desta estrutura. O valor das relaxações dos átomos enumerados estão mostrados na tabela 5.4.

$$\begin{aligned}
 E_{ad}^{Holl} &= \frac{E_{SbAu110} - E_{Au110} - n_{Sb}E_{Sb-iso}}{n_{Sb}}, \\
 E_{ad}^{Subs} &= \frac{E_{SbAu110} - E_{Au110} - n_{Sb}E_{Sb-iso} + n_{Sb}E_{Au-bulk}}{n_{Sb}},
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

onde  $n_{Sb}$  é o número de átomos de Sb na célula unitária,  $E_{SbAu110}$  é energia da superfície reconstruída,  $E_{Au110}$  a energia de uma superfície pura relaxada de Au(110),  $E_{Sb-iso}$  a energia de um átomo de Sb isolado e  $E_{Au-bulk}$  a energia de um átomo de Au no volume. Na tabela 5.5, os valores das energias de adesão avaliadas usando-se estas equações, tanto com LDA quanto GGA, são mostradas. Pode ser visto que ambos concordam que o caso substitucional é menos favorável energeticamente. Este resultado corrobora com a análise por LEED realizada, e novamente, como ocorrido para o estudo da superfície limpa de Au(110), um satisfatório acordo DFT-LEED foi obtido.

**Tabela 5.4:** Deslocamentos (em Å) de cada átomo inequivalente como mostrado na figura 5.3. Parâmetros  $\delta Z$  negativos indicam contração e valores positivos expansão .

Átomo (Espécie) (Espécie)	$\delta Z$ (Å) LEED	$\delta Z$ (Å) DFT (LDA,GGA)	Camada	$d_{ij}$ LEED	$d_{ij}$ DFT
1(Sb)	-0.09	-0.10, -0.17	1	$d_{12}=1.28\pm 0.03$	$d_{12}=1.27\pm 0.04$
2(Au)	+0.07	+0.03, +0.05	2	$d_{23}=1.54\pm 0.03$	$d_{23}=1.50\pm 0.01$
3(Au)	+0.07	+0.03, +0.05	2	$d_{23}=1.54\pm 0.03$	$d_{23}=1.50\pm 0.01$
4(Au)	-0.07	-0.06, -0.05	3	$d_{34}=1.35\pm 0.03$	$d_{34}=1.40\pm 0.01$
5(Au)	+0.12	+0.03, +0.01	3	$d_{34}=1.54\pm 0.03$	$d_{34}=1.48\pm 0.01$
6(Au)	+0.02	-0.02, -0.02	4	$d_{45}=1.48\pm 0.04$	$d_{45}=1.43\pm 0.01$
7(Au)	+0.02	-0.02, -0.02	4	$d_{45}=1.48\pm 0.04$	$d_{45}=1.43\pm 0.01$
8(Au)	-0.06	-0.03, -0.02	5	$d_{56}=1.37\pm 0.05$	$d_{56}=1.43\pm 0.01$
9(Au)	+0.02	+0.01, 0.00	5	$d_{56}=1.45\pm 0.05$	$d_{56}=1.47\pm 0.01$
10(Au)	+0.01	-0.02, -0.02	6	$d_{6b}=1.45\pm 0.06$	$d_{6b}=1.42\pm 0.01$
11(Au)	+0.01	-0.02, -0.02	6	$d_{6b}=1.45\pm 0.06$	$d_{6b}=1.42\pm 0.01$

**Tabela 5.5:** Energia de adesão (Nie *et. al.* (2006)) da estrutura c2x2-SbAu(110) com os átomos de Sb em sítios *hollow* e substitucionais avaliados com PPs LDA e GGA.

Estrutura	Energia de adesão (eV)	
	LDA	GGA
<i>Hollow</i>	-3.40	-4.51
Substitucional	-3.28	-4.35

### 5.3 Remoção de um átomo de Ga da superfície GaAs(111)c(2x2)-B

Neste trabalho, a influência da temperatura de crescimento e da pressão equivalente do feixe de  $As_4$ (BEP) nas propriedades estruturais e químicas de nanofios (NWs) de  $Ga_xIn_{1-x}As$  é estudada. NWs nominais de InAs foram crescidos por epitaxia de feixe molecular (MBE) sobre um substrato de GaAs(111)B a várias temperaturas e  $As_4$  BEP. Microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS) e difração por raios-X com incidência coplanar (XRD) e razante (GID) foram usadas no estudo da morfologia, composição química e estrutura cristalina dos NWs, respectivamente. Estes estudos mostraram uma forte interdifusão de Ga do substrato para os NWs, criando uma liga ternária  $Ga_xIn_{1-x}As$

com baixíssima tensão residual. Para entender esta difusão de Ga, um novo modelo para o crescimento de NWs foi apresentado, mostrando que o fator limitante para a formação dos NWs ternários é a capacidade do substrato de suprir átomos de Ga adsorvidos na superfície. Para chegar a esta conclusão usou-se no modelo o valor da energia de remoção de um átomo de Ga da superfície reconstruída 2x2 de GaAs(111)B. Usando a mesma metodologia, a energia necessária para se remover um átomo de Ga da superfície de GaAs(111)B foi determinada e os detalhes do cálculo são dados a seguir.

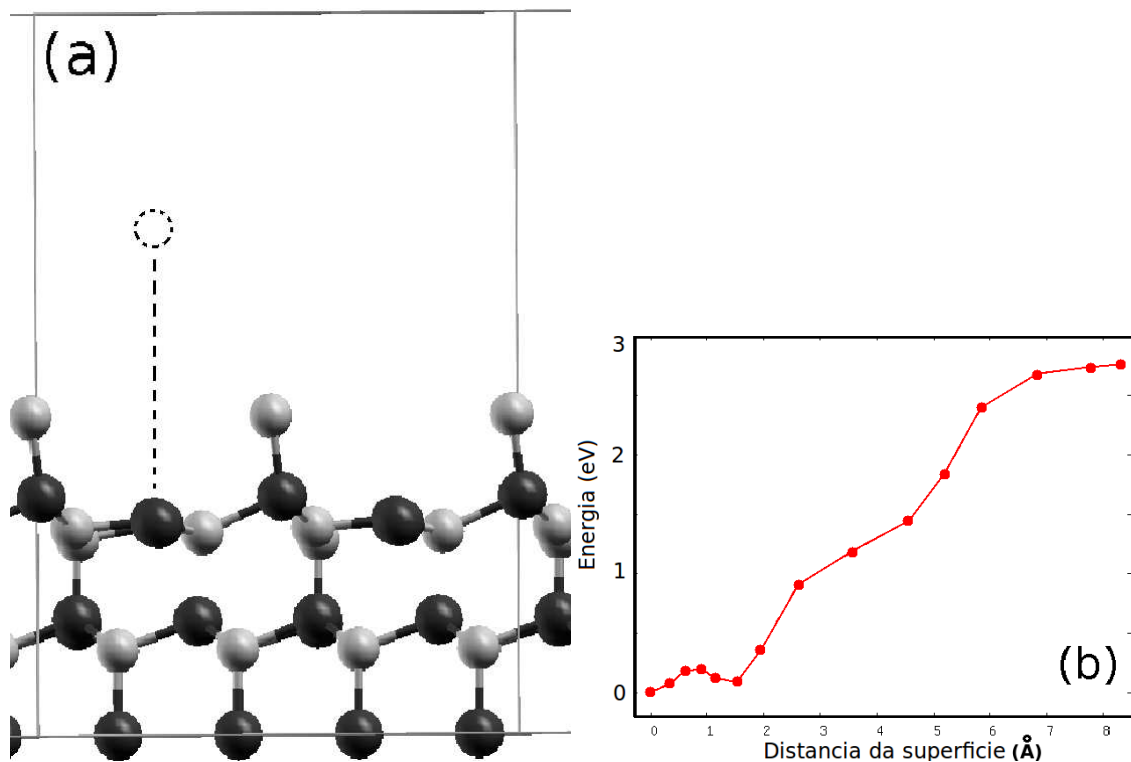
### 5.3.1 Detalhes teóricos e resultados obtidos

Considerando que na remoção de um átomo de Ga toda a vizinhança da vacância é afetada, a célula unitária no cálculo deve ser a maior possível para representar precisamente o caso real. Para isso, a célula utilizada para reproduzir a superfície reconstruída foi assimétrica, com a seguinte configuração: 2 camadas inativas representando o volume, com cada camada contendo 16 átomos; 3 camadas completamente ativas, cada uma também contendo 16 átomos, com um átomo de Ga inativo; 1 camada ativa com 8 átomos de As, completando assim a superfície reconstruída. Esta configuração está mostrada na figura 5.4a, e a simulação da remoção do átomo de Ga consiste em afastar lentamente (intervalos de  $0.2 - 0.7\text{\AA}$ ) o átomo de Ga inativo da segunda camada, relaxando todo o sistema em cada passo.

Para a determinação da energia total em cada passo, cálculos incluindo polarização de spin foram realizados. O corte na energia cinética das funções de onda e na densidade usados foram  $340\text{eV}$  e  $2800\text{eV}$ , respectivamente, o que garantiu uma precisão de  $0.01\text{eV}$  e  $0.01\text{\AA}$  na energia de coesão e parâmetro de rede de equilíbrio dos cristais de Ga e As. As integrais na primeira zona de Brillouin foram feitas usando a amostragem de Monkhorst-Pack para o espaço recíproco, usando uma amostra de  $4\times 4\times 1$  pontos. Os pseudopotenciais utilizados no cálculo foram As.pbe-n-van.UPF e Ga.pbe-nsp-van.UPF da página da web <http://www.quantum-espresso.org>, ambos utilizando um funcional do tipo GGA. Todos os cálculos foram realizados no cluster Prometeu da Universidade Federal da Bahia<sup>2</sup>. A energia necessária para a remoção de um átomo de Ga obtida foi em torno de  $2.8\text{eV}$ , como mostrado na figura 5.4b. Este valor, quando utilizado no modelo proposto para o crescimento dos nanofios, apresenta um bom acordo com os resultados experimentais obtidos.

---

<sup>2</sup><http://www.computacao.fis.ufba.br/prometeu.htm>



**Figura 5.4:** Para uma superfície reconstruída (2x2) de GaAs(111)B (átomos de Ga em preto e de As em cinza), mostramos em (a) uma visão lateral da célula unitária, e em (b) o gráfico com o resultado obtido por DFT da variação da energia da superfície com a distância do átomo de Ga removido.

## Considerações finais

---

Neste trabalho, métodos semi-empíricos e métodos por primeiros princípios foram utilizados para descrever algumas propriedades estruturais de superfícies e nanopartículas metálicas com dezenas ou até milhares de átomos. Dentre os sistemas estudados, determinou-se as geometria mais estáveis de nanopartículas puras de diversos metais nobres, bem como as possíveis configurações químicas de nanopartículas bimetálicas de Ag-Au e Ag-Pd. Além disso, um estudo da estrutura das interfaces de filmes de Pd-Cu, Cu-Pd, Ni-Pd e Pd-Ni foi feito em função da espessura destes filmes. Também analisou-se as relaxações atômicas de uma superfície de Au(110) limpa, e como uma pequena quantidade de Sb afeta a estrutura desta superfície. Por último, avaliou-se a energia de remoção de um átomo de Ga de uma superfície de GaAs(111)-B.

Paralelamente ao cálculo das propriedades fundamentais destes sistemas, um importante processo denominado de validação da ferramenta teórica utilizada foi feito. Esta validação consistiu em comparar as previsões de cada método com dados teóricos e experimentais conhecidos da literatura, o que proporcionou um valor quantitativo para o erro existente e as limitações intrínsecas da metodologia. Esta análise detalhada da precisão e do grau de confiança de cada método teórico é de extrema importância e é cada vez mais comum na literatura, onde se acha um número cada vez mais crescente de trabalhos envolvendo tanto teoria quanto experimento, aplicados em conjunto.

O fato do foco deste trabalho ter sido o estudo das propriedades estruturais de cada sistema não se deve a uma limitação da metodologia utilizada, mas sim ao fato delas serem essenciais para uma descrição adequada de outras propriedades, sejam elétricas, magnéticas ou ópticas. Portanto, os resultados obtidos nesta tese representam também um ponto de partida de uma análise mais completa de propriedades adicionais de nanopartículas, superfícies e interfaces, sem restrições, em princípio, a determinadas geometrias, espécies atômicas ou até mesmo tamanho.

# Referências

---

- Aschcroft N.W., Mermin N.D., SOLID STATE PHYSICS, 1976, Cornell University
- Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A., Montalenti F., Mottet C., J. Chem. Phys. **116**, 3856 (2002).
- Baletto F., Mottet C., Ferrando R., Phys. Rev. B **66**, 155420 (2002).
- Baletto F., Mottet C., Ferrando R., Phys. Rev. Lett. **90**, 135504 (2003).
- Baletto F., Ferrando R., Rev. Mod. Phys, 2005, **77**, 371 (2005)
- Billas I. M. L., Châtelain A., de Heer W. A., Science **265**, 1682 (1994).
- Blaho P., Schwartz P., Sorantin P., Trickey S. B., Phys. Commun., **59**, 399
- Bozzolo G., Ferrante J., Smith J. R., 1992 (a), Phys. Rev. B, **45**, 493
- Bozzolo G., Ferrante J., Phys. Rev. B, 1992 (b), **46**, 8600
- Bozzolo G., Noebe R. D., Ferrante J., Amador C., An Introduction to the BFS method and its use to model binary NiAl alloys, 1998, NASA/TM
- Bozzolo G., ATOMISTIC MODELING OF SURFACE ALLOYS. In: Woodruff D. P. (Editor), THE CHEMICAL PHYSICS OF SOLID SURFACES, vol.10.,Elsevier, 2001
- Bozzolo G., Noebe R. D., Khalil J., Morse J., Appl. Surf. Sci. **219**, 149-157 (2003)
- Bozzolo G., Garcés J. E., Smith R. J., Surf. Sci. **583**, 229 (2005).
- Bozzolo G., Garcés J. E., Derry G. N., Surf. Sci. **601**, 2038 (2007)
- Canzian A., Mosca H. O., Bozzolo G., Surf. Sci., 2003, **551**, 9-22

- Carazzole M. F., Maluf S. S., Siervo A., Nascente P. A. P., Landers R., Kleiman G. G., Surf. Sci. **600**, 2268-2274 (2006)
- Cleri F., Rosato V., Phys. Rev. B **48**, 22 (1993)
- Dinsdale A. T., CALPHAD **15**, 317 (1991).
- dos Reis D.D. , Negreiros F.R., de Carvalho V.E., Soares E.A., Surf. Sci. **604**, 568-573 (2010)
- Doye J. P. K., Wales D. J., J. Phys. Chem. A **101**, 5111 (1997).
- Eisberg R., Resnick R., Física Quântica, 20<sup>a</sup> reimpressão, Elsevier Editora Ltda. (1979).
- Faken D., Jónsson H., Comput. Mat. Sci. **2**, 279 (1994).
- Ferrando R., Fortunelli A., Rossi G., Phys. Rev. B **72**, 085449 (2005).
- Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L., Chem. Rev. **108**, 845 (2008)(a)
- Ferrando R., Fortunelli A., Johnston R. L., Phys. Chem. Phys. **10**, 640 (2008) (b).
- Ferrante J., Smith J.R., 1979, Phys. Rev. B, **19**, 3911-3920
- Ferrante J., Zypman F.R., GENERALIZATION OF EQUIVALENT CRYSTAL THEORY TO INCLUDE ANGULAR DEPENDENCE, NASA/TM - 2004.
- Foiles S. M., Baskes M. I., Daw M. S., 1986, Phys. Rev. B. **33**, 7983
- Francis G. P., Payne M. C., J. Phys. Condens. Matter **2**, 4395 (1990)
- Friedel J., In the physics of metals, ed. J.M Ziman (Cambridge University, Cambridge 1969), 340-408
- Garcés J. E., Bozzolo G., 2005, Phys. Rev. B, **71**, 134201
- Goldberg D. E., GENETIC ALGORITHMS IN SEARCH, OPTIMIZATION, AND MACHINE LEARNING, Addison-Wesley Professional (1989)
- Giannozzi P.*et. al.*, Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009)
- Gonzalez S., Neyman K. M., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Illas F., J. Phys. Chem. C **111**, 6852 (2007).

Gupta R. P., Phys. Rev B **23**, 6265 (1981)

Hofmann P., LECTURES NOTES ON SURFACE SCIENCE (curso), 2003

Hurtgren R., SELECTED VALUES OF THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF BINARY ALLOYS, American Society for metals, 1973

Khan N.A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Catal. Lett. **108**, 159 (2006) (a)

Khan N.A., Uhl A., Shaikhutdinov S., Freund H.-J., Surf. Sci. **600**, 1849 (2006) (b)

Kim E., Chen C.; Phys. Lett. A **326**, 442-448 (2004).

Kim H. Y., Kim H. G., Tyu J. H., Lee H. M., Phys. Rev. **B75**, 212105 (2007).

Kim H. Y., Kim H. G., Kim D. H., Lee H. M., J. Phys. Chem. C **112**, 17138 (2008).

Kittel C., INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS, 8th edition, 2005

Kohn W., Sham L. J., Phys. Rev. **140**, A1133 (1965)

Kohn W., Rev. of Mod. Phys. **71**, 1253 (1999)

Landmann M., Rauls E., Schmidt W.G., Phys. Rev. B **79**, 045412 (2009).

Lannoo M., Friedel P., Atomic and electronic structure of surfaces, Springer Series in surface Sciences 16 (1991).

Leary R.H., Chem. Phy. Lett. **423**, 17 (2006)

Li H., Tian D., Jona F., Marcus P. M., Solid. State Commun. **77**, 651 (1991)

Li Z. Y., Faraday Discuss., DOI: 10.1039/b708958a (2008)

Lin Z., Phys. Lett. A **299**, 413 (2002)

Løvvik O. M., Olsen R. A., J. Alloys Compd. **330-332**, 332 (2002).

Lyman P. F., Shneerson V. L., Fung R., Parihar S. S., Johnson-Steigelman H. T., Lu E. D., Saldin D. K., Surf. Sci. **600**, 424 (2006)

Richard M. Martin, Electronic Structure, Cambridge University Press (2004).

Moritz W., Wolf D., Surf. Sci. **163**, L655 (1985).



- Nascente P. A. P., Carazzolle M. F., Siervo A., Maluf S. S., Landers R., Kleiman G. G., J. Mol. Catal. A: Chem. **281**, 3 (2008)
- Nduwimana A., Gong X.G., Wang X.Q., Appl. Surf. Sci. 219, 129 (2003).
- Negreiros F. R., *Cálculo da energia de formação de ligas superficiais e nanopartículas através do método BFS*. Belo Horizonte, 2004. Dissertação (Mestrado em Física) - Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais
- Negreiros F. R., Soares E. A., de Carvalho V. E., Phys. Rev. B **76**, 205429 (2007) (a)
- Negreiros F. R., Soares E. A., de Carvalho V. E., Bozzolo G., Phys. Rev. B **76**, 245432 (2007) (b)
- Negreiros F. R., Soares E. A., de Siervo A., Paniago R., de Carvalho V. E., Landers R., Phys. Rev. B **81**, 085437 (2010) (a)
- Negreiros F. R., Kuntov Z., Barcaro G., Rossi G., Ferrando R., Fortunelli A., J. Chem. Phys. **132**, 234703 (2010) (b)
- Nie J. L., Xiao H. Y., Zu X. T., Fei G., Chem. Phys. **326**, 583-588 (2006)
- Nicklow R. M., Gilat G., Smith H. G., Raubenheimer L. J., Wilkinson M. K., Phys. Rev. **64**, 922 (1967)
- Paniago R., de Siervo A., Soares E. A., Pfannes H.-D. , Landers R., Surface Science **560**, 27-34 (2004)
- Paz-Borbón L. O., Johnston R. L., Barcaro G., Fortunelli A., J. Chem. Phys. **128**, 134517 (2008) (a)
- Paz-Borbón L. O., Mortimer-Jones T. V., Johnston R. L., Posada-Amarillas A., Barcaro G., Fortunelli A., Phys. Chem. **9**, 5202 (2008) (b)
- Pessa M., Jylhä O., Sol. Stat. Commun. **46**, 419-422 (1983)
- Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P., NUMERICAL RECIPES IN C: THE ART OF SCIENTIFIC COMPUTING, Cambridge University Press, Segunda Edição , 1992
- Rose J.H., Smith J.R., Ferrante J., 1983, Phys. Rev. B, **28**, 1835-1845

- Rosato V., Guillopé M., Legrand B., *Phyl. Mag. A* **59**, 321 (1989)
- Rossi G., Rapallo A., Mottet C., Fortunelli A., Baletto F., Ferrando R., *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 105503-1
- Rossi G., Rapallo A., Ferrando R., Fortunelli A., Curley B. C., Lloyd L. D., Johnston R. L., *J. Chem. Phys.* **122**, 194309 (2005).
- Rossi G., Ferrando R., , *Chem. Phys. Lett.* **423**, 17 (2006).
- Rossi G., Ferrando R., *J. Phys. Cond. Mat.* **9**, 084208 (2009).
- Siervo A., R. Paniago, E. A. Soares, H.-D. Pfannes, R. Landers, G.G. Kleiman, *Surface Science* **575**, 217-222 (2005)
- Smith J. R., Banerjea A., *Phys. Rev. B*, **37**, 10411 (1988)
- Smith J. R., Perry T., Banerjea A., Ferrante J., Bozzolo G., *Phys. Rev B*, **44**, 6444(1991)
- Terada S., Yokoyama T., Saito N., Okamoto Y., Ohta T., *Surf. Sci.* **433-435**, 657-660 (1999)
- Vianna J.D.M., Fazzio A., Canuto S., *TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS*, 2004, Livraria da Física, São Paulo
- Takahiro Yamaghishi, Kunio Takahashi, Tadao Onzawa, *Surf. Sci.* **445**, 18 (2000).
- Wang L. G., Zunger A., *Phys. Rev. B* **67**, 092103 (2003).
- Yacamán M. J., Ascencio J. A., Liu H. B., Gardea-Torresdey J., *J. Vac. Sci. Technol. B* **19(4)**, 1091 (2001)