

**Cálculo da energia de formação de ligas
superficiais e nanopartículas através do método
BFS**

Fábio Negreiros Ribeiro

Fevereiro de 2006

FÁBIO NEGREIROS RIBEIRO

**Cálculo da energia de formação de ligas
superficiais e nanopartículas através do método
BFS**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE 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

Fevereiro de 2006

Agradecimentos

A Juliana, minha paixão e inspiração que sempre estará comigo por toda a vida.

Ao Edmar, pela orientação, pelas piadas, pelo apartamento temporário e pela amizade.

Ao Vagner, pela grande ajuda durante todo o meu trabalho, pela orientação e paciência em ler esta dissertação.

Aos meus pais, que sempre me deram muito carinho, me apoiaram e estiveram ao meu lado durante toda a minha vida.

Aos meus quatro irmãos, por toda a amizade, discussões futebolísticas, brincadeiras, jogos de boliche e muito mais.

Ao Bruninho, que em menos de dois anos, falando sem dizer nada e fingindo carinho para limpar sua boca, conquistou meu coração.

Ao meu primo Leandro, pela companhia, pela amizade e pelo Fundo de Gaveta que Deus sabe quantas horas de entretenimento me proporcionou.

Ao resto da minha família, especialmente minha avó e a Titia

A todos os meus amigos, que tiveram paciência de me aturar enquanto escrevia esta dissertação.

Aos meus colegas do laboratório, por todas as discussões, brincadeiras, piadas e pela amizade.

A CNPq, pelo apoio financeiro nestes últimos 6 anos.

Sumário

1	Introdução	1
2	Fundamentos do BFS	4
2.1	Métodos <i>ab initio</i> e <i>gam</i>	4
2.2	A energia de coesão e os defeitos de um sólido	6
2.3	Relação Universal da Energia de Ligação	8
2.4	Teoria do Cristal Equivalente	11
2.4.1	O método	13
2.4.2	Formalismo matemático	15
2.4.3	A aproximação	16
2.4.4	Testando a ECT	24
2.4.5	Comentários	26
3	O Método BFS	28
3.1	A energia de “strain”	30
3.2	A Energia química	32
3.3	A função de acoplamento	35
3.4	Validação do método BFS	37
3.4.1	Formalismo	37
3.4.2	Resultados	38
3.5	Correção da energia de “strain”	40
3.6	Considerações finais	42
4	Resultados	43
4.1	Testes	43
4.2	Nanopartículas de AgCu	51
4.2.1	O Octaedro	55
4.2.2	O Icosaedro	62

4.2.3	Relaxação	65
4.2.4	Estabilidade das nanopartículas	66
4.3	Comentários Finais	69
5	Conclusões e perspectivas futuras	72
A	Cálculo do parâmetro α	74
B	Cálculo do parâmetro Δ_{AB}^{quim} e Δ_{BA}^{quim}	78
B.1	Formalismo	81

Lista de Figuras

- 2.1 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 ($E_{(c)} = 0$). 6
- 2.2 As 4 categorias dos defeitos tratados pelo BFS 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. 7
- 2.3 Dois gráficos $E \times a$ para dois sólidos de composição atômica diferentes. A idéia da UBER é achar uma parametrização de E e a que iguale estas duas curvas. 9
- 2.4 A UBER relaciona o comportamento da energia parametrizada E^* em função do parâmetro de rede parametrizado a^* para diversos sistemas. A energia de ligação atômica devida a quimissorção química (a), a energia de adesão de cristais bimetálicos (b), e energia de coesão de metais (c) e a energia de ligação (d) variam com o parâmetro de rede pela equação 2.14. As curvas não parametrizadas podem ser encontradas nos artigos Ferrante *et. al.* (1979) e Rose *et. al.* (1983). 12

- 2.5 Em (a), mostramos dois átomos i_1 e i_2 (preto) em um cristal defeituoso, de energias E_{i1} e E_{i2} , respectivamente. Em (b), é mostrado o parâmetro de rede do cristal equivalente correspondendo ao defeito associado a cada átomo. Há unicidade na escolha do tamanho do cristal equivalente que corresponde a um determinado defeito: uma densidade eletrônica maior(menor) que na situação de equilíbrio implica em um cristal equivalente menor(maior) que o cristal perfeito. 14
- 2.6 Para o átomo i localizado numa rede cúbica simples, mostramos 3 situações : (1) o átomo em sua situação de volume ideal, de energia $-\xi_i$; (2) o átomo no cristal real (de energia $E_{R,i}$) com um primeiro vizinho a menos e um de seus outros 5 primeiros vizinhos deslocado para perto dele; (3) o cristal equivalente (de energia $E(a_i) = E(a_e + \Delta a) = E_{R,i}$) associado a situação (2). A energia de formação do defeito (2) é dado pela energia do átomo em (3) menos a energia em (1). 16
- 2.7 As duas contribuições para a energia de formação e suas interpretações geométricas: para o termo de volume ΔH_v , consideramos expansões isotrópicas e presença de buracos e átomos entre sítios; para o termo de relaxação ΔH_{rel} , apenas variações da posição de equilíbrio são levados em conta. Associado a cada termo, temos um cristal equivalente com tamanho específico que *mede* o tamanho de cada defeito. 17
- 2.8 Colocando a origem do centro de coordenadas no átomo i , mostramos os vetores \mathbf{r} e \mathbf{R} que apontam para os elétrons dos átomos i e j , respectivamente. r_{ij} é o valor da distância entre o centro de cada átomo. Como \mathbf{r} é geralmente muito menor que \mathbf{R} , podemos aproximar \mathbf{R} por r_{ij} , e expandir $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij})$ em torno de $\mathbf{r}=0$ 18
- 2.9 Na figura da esquerda, mostramos que para um átomo j , segundo vizinho localizado a uma distância cD de i , o valor da função de blindagem é $S(r_{ij} = cD) = \frac{1}{\lambda}$. Na figura da direita mostramos o mesmo átomo j localizado, desta vez, mais próximo de i , a uma distância $c'D$, com $c' < c$. Espera-se que a blindagem seja menos efetiva neste caso, i.e., espera-se que a blindagem para o átomo j na configuração da direita, $S'(r_{ij} = c'D)$, seja menor que a blindagem na configuração da esquerda. 21

3.1	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 3.2. O cristal virtual (b) simula todos os defeitos estruturais do cristal real, mas ignora efeitos químicos, ao considerar que todos os átomos vizinhos ao átomo i são da mesma espécie atômica que ele. O cristal virtual (c) é o cristal real sem os defeitos estruturais, em sua situação de equilíbrio.	29
3.2	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 3.3. Devido a ausência de um dos vizinhos no cristal real, precisamos adicionar o termo ε_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.	30
3.3	A mudança no valor do parâmetro α_i sob a presença de um átomo vizinho de diferente espécie atômica: em (a), mostramos a interação do átomo de tipo A (preto) com um outro da mesma espécie e um de tipo B (cinza); em (b), a situação inversa é mostrada.	33
3.4	O comportamento da energia de “strain” e_s e química e_q em função do parâmetro de rede do cristal equivalente ao defeito de “strain” a_s (solução da equação 3.5): e_s segue o comportamento da UBER, e e_q é uma função constante. A dependência da energia química com a_s está na função de acoplamento definida na equação 3.21: o comportamento de ge_q está representado no gráfico também. Dois pontos são mostrados: $a_s = a_e$, onde $e_s = 0$ e $g = 1$; $a_s = a_1$, onde a contribuição da energia de “strain” e química neste ponto esta representada pelas setas.	36
3.5	Comparação entre os dois lado da equação 3.26 da energia em função do parâmetro de rede. O parâmetro de rede de equilíbrio de cada átomo é evidenciado, junto com o parâmetro de rede de equilíbrio do sistema. O BFS descreve corretamente o comportamento da energia perto do equilíbrio. Resultados retirados do artigo de Schurmans <i>et. al.</i> (2005).	39

3.6	No cálculo da energia de “strain” de um átomo i em uma liga bimetálica, o BFS original considera que todos os átomos vizinhos a i são de mesma espécie atômica que ele. Na figura (a), mostramos um cristal bimetálico AB e dois átomos, i (de espécie A, em branco) e j (de espécie B, em preto). A energia de strain do átomo i (na figura (b)), não reproduz a situação real por não considerar a proximidade entre os átomos i e j . Da mesma forma, para a energia de “strain” do átomo j (na figura (c)), vemos uma superposição de j com seus vizinhos, superposição inexistente no cristal real (na figura (a)). . . .	41
4.1	Um átomo X (X=Pd ou X=Pt, em preto) sobre um cristal de cobre Cu(100)(em branco). 6 posições para o átomo X são mostradas: em (a), ele está na camada externa, na configuração Pd(O); em (b), ele está na superfície, primeiro vizinho do átomo Cu(O), na configuração Pd(S)Cu ₁ (O); em (c), está ainda na superfície, mas não é vizinho do átomo Cu(O), na configuração Pd(S)Cu _f (O); em (d), ele está na segunda camada e é segundo vizinho do átomo Cu(O), na configuração Pd(1b)Cu ₂ (O); em (e) ele está na segunda camada, distante do átomo Cu(O), na configuração Pd(1b)Cu _f (O); em (f), ele está, no contexto do BFS, completamente inserido dentro do cristal (estamos considerando apenas interações até segundos vizinhos), na configuração Pd(2b)Cu(O). Nas figuras (d), (e) e (f), vemos um corte do cristal de cobre.	45
4.2	6 configurações diferentes para a deposição de 3 átomos X (em preto) sobre o Cu(100): os 3 átomos de cobre na camada externa estão em cinza.	47
4.3	Um átomo de paládio (em preto) em duas configurações diferentes na face (111) de um cristal perfeito de cobre (em branco). Em cada configuração, os números indicam a energia de cada átomo pela tabela 4.3.	48
4.4	Gráfico <i>Energia/átomo versus concentração</i> para 3 soluções binárias diferentes. Na figura (a), temos o resultado de nosso programa, e na (b), resultados feitos por Bozzolo <i>et. al.</i> (1992a). Os quadrados no gráfico (b) representam medidas experimentais (mais detalhes destas medidas podem ser encontradas no próprio artigo).	50

4.5	Parâmetro de rede ideal em função da concentração para a solução de AgAu. Nossos resultados, os da referência Bozzolo <i>et. al.</i> (1992a) e os experimentais (Pearson (1967)) estão desenhados como estrela, circunferência e quadrado, respectivamente. A linha representa a lei de Vegard (Vegard (1921)).	50
4.6	Ilustramos, neste exemplo arbitrário, a maneira que calculamos a energia de um sistema quando este chega em sua configuração de equilíbrio. Para simulações sem Monte Carlo, chegamos a um valor mínimo. Ao incluímos Monte carlo, quando a energia atinge um valor médio estável, fazemos uma média da energia nas últimas iterações. O número de iterações envolvidos nesta média varia de 100 a 1000000, dependendo do tamanho do sistema analisado.	52
4.7	Esquema da rotina usada para estudar as nanopartículas de AgCu.	53
4.8	Tempo e tempo por iteração em função do número de átomos sem e com relaxação. A relaxação é responsável por um grande acréscimo no tempo computacional.	54
4.9	Um Oct12-2 com 1126 átomos: temos 8 grandes faces (111) e mais 6 pequenas faces (100), delineadas pela linha preta.	56
4.10	Dois gráficos, de <i>Energia</i> e <i>Parâmetro de rede ideal versus Concentração de prata</i> . O mínimo na energia ocorre para uma concentração de Ag de aproximadamente 0.41, ou 462 átomos, o exato número de átomos necessário para preencher a superfície do octaedro com uma monocamada de prata. O tamanho de cada ponto é o erro máximo, determinado pelo erro no parâmetro de rede (de ± 0.005), sendo o erro na energia muito menor.	57
4.11	Histograma do Oct12-2 para duas concentrações de prata, $X_{Ag} = 0.5$ (a) e $X_{Ag} = 0.75$ (b), para diversas temperaturas. A prata não completa a segunda camada após preencher a primeira, independente da temperatura e concentração.	59
4.12	Um Oct16-2 com 2706 átomos mostra um comportamento similar ao Oct12-2 para o gráfico da energia por concentração. As diferenças estão no menor valor da energia por átomo, no valor do parâmetro de rede ideal que minimiza a energia para cada concentração e no mínimo local que não está mais presente (a). No histograma, podemos ver que a segunda camada abaixo da superfície continua energeticamente desfavorável, e o suposto padrão alternado sugerido pelo histograma da figura 4.11 não foi confirmado.	60

4.13	<i>Energia x Parâmetro de rede ideal</i> para octaedros com uma concentração de prata suficiente para completar a superfície com apenas átomos de prata. O tamanho do ponto mostra a margem de erro.	61
4.14	Um icosaedro de 8 camadas (K=8), com 20 faces (111) e 1415 átomos. Algumas faces (111) estão delineadas.	63
4.15	Para um icosaedro de 6 camadas (IcoK6) e 561 átomos, mostramos a variação da energia e do parâmetro de rede ideal com a concentração de prata no gráfico da figura (a). Mostramos também o comportamento da prata depois que a primeira camada é completamente preenchida no gráfico da figura (b). Os resultados são similares aos do Oct12-2, com a pequena diferença da ausência do mínimo local em $X_{Ag} \approx 0.95$	64
4.16	Gráfico de Δx Número de partículas(a) e <i>Energia x Número de partículas</i> (b) para duas geometrias de uma nanopartícula de AgCu com uma monocamada de prata na superfície: o octaedro truncado N_{oct-2} , com $N_{oct}=2$ a 24, assumindo apenas valores pares; o icosaedro com K camadas, K=3 a 15. Para tamanhos pequenos, esperamos que nanopartícula tenha o formato de um icosaedro, e para tamanhos maiores o de um octaedro truncado: a região de coexistência destas duas geometrias é $1000 < N_{at} < 2000$, com o ponto de transição igual a $N_{at} \approx 1500$	68
4.17	A figura 4.16 muda de comportamento quando permitimos que o octaedro e o icosaedro relaxem. A transição ocorre agora para $N_{at} \approx 9000$	70
A.1	3 situações para um cristal bidimensional puro e perfeito (parâmetro de rede a_e). Em (a), um átomo i com 4 primeiros vizinhos (N=4) e 4 segundos vizinhos (M=4). Em (b) e (c), o átomo i foi retirado, formando um buraco: em (b), 4(N) primeiros vizinhos ao átomo i (marcados com um x) perderam um primeiro vizinho, e a energia de cada passou a valer E_1 ; em (c), 4(M) segundos vizinhos ao átomo i (marcados com um círculo) perderam um segundo vizinho, e a energia de cada um deles passou a valer E_2	75

- B.1 Calculado os parâmetros Δ_{PtCo}^{quim} e Δ_{CoPt}^{quim} , um ajuste é feito (i.e., varia-se o valor destes parâmetros) para reproduzir com mais precisão algum resultado experimental disponível (neste caso, a energia de formação da solução em função da concentração). Mostramos 3 curvas para a energia de formação de soluções sólidas binárias de PtCo: os triângulos são resultados experimentais; os círculos são os resultados com os parâmetros Δ^{quim} calculados; os quadrados são os resultados após os valores dos parâmetros Δ^{quim} terem sido ajustados. O gráfico foi retirado do artigo de Légaré (1998), onde podemos encontrar a referência 13(ver legenda) que apresenta valores para as energias de solução de diluto de Pt em Co e de Co em Pt, usados na determinação dos parâmetros Δ^{quim} destes dois elementos. 80
- B.2 Três estruturas diferentes para a simetria *bcc*. A estrutura DO_3 representada em A se refere a composição AB_3 , e as estruturas B2 e B32 em (b) e em (c), respectivamente, são referentes a estrutura AB: a diferença entre elas está na disposição dos átomos A e B, que reflete em um número de vizinhos diferente, como mostra a tabela B.2. . . . 82
- B.3 Estruturas $L1_2$ em (a) e $L1_0$ em (b) referentes composição AB_3 e AB do tetraedro em azul, respectivamente. Átomos em cinza estão em outro plano. Analisando esta figura, retiramos o número de vizinhos de cada átomo como mostrado na tabela B.2 82

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros de entrada na ECT retirados do artigo de Smith <i>et. al.</i> (1991) para alguns elementos: ξ é a energia de coesão de equilíbrio; a_e é o parâmetro de rede de equilíbrio; E_f é a energia de formação de um buraco; B é o módulo de volume de equilíbrio. Todos estes parâmetros foram calculados experimentalmente.	24
2.2	Parâmetros de entrada da ECT calculados a partir dos resultados da tabela 2.1. Esses parâmetros são também necessários para a aplicação da ECT, e foram retirados do artigo de Smith <i>et. al.</i> (1991).	24
2.3	Comparação da energia (em erg/cm^2) de uma face calculada pela ECT com a calculada por outros métodos. Os índices a e b se referem a cálculos por LDA e por EAM modificado, respectivamente, cujas as referências estão contidas em Smith <i>et. al.</i> (1991).	25
2.4	Valores da ECT para a distância interplanar para várias faces, calculadas usando o termo de relaxação original(ECTo) e o alternativo(ECTa). Comparamos estes valores com medidas por LEED(índice k), espalhamento de íons(índice l), cálculos teóricos de EAM(índice m) e <i>ab initio</i> por pseudopotenciais(índice h). Δd_{ij} representa a variação da distância entre planos vizinhos i e j em comparação a situação de equilíbrio, em porcentagem. Resultados teóricos e experimentais foram retirados das referências Smith <i>et. al.</i> (1991) e Smith <i>et. al.</i> (1988), e referências contidas nestes.	26

4.1	Comparação dos valores de nosso programa(NP) para a energia ΔE ($\Delta E = E_{(conf.)} - E_{(b)}$) em elétrons-Volt das figuras 4.1a-4.1f com os da Referência Demarco <i>et. al.</i> (2003)(Ref.) para 1 paládio / platina sobre a superfície (100) de cobre limpa: o valor mínimo da energia ocorre para a configuração (b), e consideramos o valor da energia zero nesta configuração. Um pequeno desvio em alguns valores pode ser notado, mas ele equivale a menos que 1% da energia total, e está associado a problemas de arredondamento.	46
4.2	Tabela com as energias (em eV) correspondente a cada configuração da figura 4.2. Comparamos novamente nossos resultados (NP) com os da referência Demarco <i>et. al.</i> (2003) (Ref.), para X=Pt e X=Ag.	46
4.3	Valores das energias de “strain”, química e total (em eV) e da função de acoplamento para diversos átomos em 3 configurações diferentes. Na primeira, temos uma superfície limpa, sem impurezas, e a energia de cada átomo é mostrada. Nas duas configurações restantes, fazemos referência a figura 4.3, onde mostramos o número de cada átomo. Todos valores da literatura são idênticos aos nossos até a quarta casa decimal.	48
4.4	Parâmetros de entrada para a prata e o cobre, retirados do artigo de Schurmans <i>et. al.</i> (2005).	55
4.5	Distância média entre primeiros vizinhos entre camadas i-j (ΔR_{ij}), sendo a superfície a primeira camada (i=1). Mostramos estas distâncias para: um plano infinito terminado na face (111) onde relaxamos apenas as camadas; o Oct18-2(com 3864 átomos), onde permitimos relaxação de cada átomo do octaedro; o IcoK11 (3871 átomos), onde também permitimos relaxação de cada átomo do icosaedro. O erro foi calculado comparando as configurações finais atingidas em cada uma das 3 relaxações.	66
4.6	Para diversos tamanhos do icosaedro (K=5, 6.. 11) efetuamos uma relaxação de átomo por átomo. Após a relaxação, calculamos o parâmetro de rede médio a_M da estrutura (média da distância entre todos os átomos que são primeiros vizinhos entre si de toda a estrutura). Calculamos também o parâmetro de rede médio considerando apenas combinações de espécies atômicas, i.e., Cu-Cu(a_{Cu-Cu}), Ag-Ag(a_{Ag-Ag}) e Cu-Ag(a_{Cu-Ag}). Para comparação, colocamos os mesmos parâmetros para dois octaedros, o Oct14-2 e o Oct18-2.	67

4.7	Valor do número de átomos $N_{ico-oct}$ da nanopartícula de espécie X na região de transição icosaedro-octaedro, juntamente com o valor do número de átomos N_{Δ}^{ico} do octaedro de maior estabilidade. Os valores foram retirados do artigo de Baletto <i>et. al.</i> (2005).	67
A.1	Comparação do valor de α calculado por nós seguindo a metodologia apresentada nesta seção (NP) com o valor encontrado na literatura para 5 elementos: Ag, Au, Cu, Ni e Pd.	76
B.1	Comparação de alguns valores de Δ_{BA}^{quim} e Δ_{AB}^{quim} obtidos por nós e pelos apresentados na referência Bozzolo <i>et. al.</i> (1992b). Os valores mostram os desvios em porcentagem dos valores da referência.	79
B.2	Para cada estrutura das figuras B.2 e B.3, temos um número de vizinhos associado a cada átomo i . $N_{xx}(N_{xy})$ é o número de primeiros vizinhos de mesma(diferente) espécie atômica que i . $M_{xx}(M_{xy})$ é o número de segundos vizinhos de mesma(diferente) espécie atômica que i . As células unitárias podem ser encontradas na referência Kanamori <i>et. al.</i> (1977) e Bozzolo <i>et. al.</i> (1992c).	83

Resumo

A busca por novas materiais com propriedades cada vez mais detalhadas e otimizadas fez surgir uma nova técnica na área de análise de materiais, a simulação computacional. Com o intuito de ajudar as técnicas experimentais existentes hoje, estes novos métodos não só esclarecem e prevêm propriedades novas como reduzem consideravelmente o custo de uma pesquisa. Uma recente aquisição à família de técnicas computacionais é o BFS (Bozzolo-Ferrante-Smith), um método semi-empírico usado para avaliar a energia de ligas de multi-componentes.

O método BFS é baseado na Teoria do Cristal Equivalente(ECT), e já foi aplicado em uma grande variedade de sistemas metálicos, sempre com grande sucesso. Seguindo as idéias deste método, um programa foi desenvolvido e implementado para o cálculo da energia de formação de ligas de superfície e de nanopartículas metálicas. A linguagem utilizada foi *C*, e todos os cálculos foram realizados no Linux PC-cluster do Laboratório de Física de Superfícies. Após a implementação, o programa foi testado em diversos sistemas, como PdCu(100), PtCu(100) e PdCu(111). A comparação dos resultados obtidos nestes testes com os teóricos encontrados na literatura mostraram que nosso programa reproduz adequadamente a metodologia do BFS.

Após a fase de testes, nós iniciamos a aplicação de nosso programa no estudo de formação de nanopartículas bimetálicas. Sabe-se que estes sistemas apresentam propriedades muito diferentes das partículas não afetadas por defeitos devido ao tamanho(partículas grandes) e que são constituídas por apenas uma espécie atômica. Nanopartículas possuem um papel importante em aplicações envolvendo catálise, e recentemente tem sido muito usado em aplicações ligadas a biologia. O sistema que escolhemos estudar foi a nanopartícula de cobre-prata, analisando duas diferentes geometrias: o octaedro e o icosaedro. Simulações com Monte Carlo em diversas temperaturas, para diferentes concentrações de prata e para as duas geometrias foram realizadas, e os resultados mostraram que a configuração de energia mínima atingida em todos os tamanhos(de 50 a 15000 átomos) ocorria quando todos os átomos de prata envolviam um núcleo denso de cobre com uma monocamada apenas. Uma comparação entre a estabilidade das duas geometrias em função do número de átomos de cada nanopartícula confirmou que o icosaedro é energeticamente favorável para pequenos tamanhos. Contudo, o valor do número de átomos na região de transição icosaedro-octaedro não está muito bem determinada ainda, pela relaxação aparentemente superestimar o decréscimo da energia do icosaedro.

Abstract

The search for new materials with detailed and optimized properties is responsible for the growing of a new technique in the material design area, the computer simulation. Intending to help the experimental techniques that exist today, those new methods not only predict new properties but reduce considerably the research costs. A recent addition to this family of theoretical techniques is the BFS (Bozzolo-Ferrante-Smith), a semi-empirical method used to evaluate the energetics of multi-component alloys.

The BFS method is based on the Equivalent Crystal Theory (ECT) and has been successfully applied for a variety of metallic systems with great deal of success. Following the ideas of this method, a code was developed and implemented in order to calculate the formation energy of metallic surface alloys. In the present implementation the language used was *C*, and all calculations were performed on the surface science laboratory Linux PC-cluster. After its implementation, the code was tested in several systems, like PdCu(100), PtCu(100), PdCu(111). The comparison between the results obtained in these tests and those theoretical ones from the literature showed that the code follows the BFS methodology accordingly.

After this test procedure, we started to apply our code to study the formation of bimetallic nanoparticles. It is known that this kind of systems present very different properties when compared to those particles that are not affected by size effects (large ones) and are constituted of just a single species. Nanoparticles play an important role in catalytic applications, and very recently, there have been developments towards biological uses. The system we chose to study was the silver-copper nanoparticle, and we analysed two different geometries for the nanoparticle: the octahedron and the icosahedron. Simulations with Monte Carlo at several temperatures for different concentrations of silver were performed, and the results showed that the configurations of minimum energy achieved for all sizes occurred when the silver atoms cover perfectly a Cu core with a single Ag layer. A comparison between the stability of the two geometries as the size of the nanoparticle increases confirms that the icosahedron is energetically more favourable for small sizes. However, the size of the particle at the cross-over transition between icosahedron-octahedron is not well determined yet, because relaxation seems to overestimate the decrease in energy of the icosahedron.

Capítulo 1

Introdução

O grande interesse tecnológico por materiais novos tem sido o carro chefe na busca por misturas de materiais puros que apresentam propriedades otimizadas e ao mesmo tempo bem conhecidas. As ligas, materiais formados pela mistura de um metal com outros metais ou ametais, tem recebido especial atenção nos ramos da eletrônica, computação e aeronáutica. Estes ramos exigem materiais baratos, de alta *performance* e seguros, cujas propriedades sejam muito bem conhecidas.

As características de uma liga mudam ao variarmos a concentração de cada um dos materiais que a formam. O número de ligas usadas hoje (como, por exemplo, aço e bronze) é muito grande, mas esta quantidade é pequena quando comparada as ligas potencialmente boas, porém inexploradas. Historicamente, a busca por novas ligas foi realizada por tentativa e erro, experimentalmente, fundindo metais e ametais e analisando as propriedades da liga formada. Para auxiliar as técnicas experimentais que existem hoje, uma nova técnica emergiu e ganhou força nestas últimas décadas, a simulação computacional.

O objetivo das técnicas de simulação é avaliar com a maior exatidão possível as consequências de se criar um defeito em um cristal (seja uma mistura de átomos de diferente espécie atômica ou a criação de um buraco em um cristal), mas tratando este defeito de uma maneira simples e rápida, ao mesmo tempo. Independente do método que optamos por usar, o objetivo principal de toda simulação é reproduzir os resultados experimentais, ajudando a interpretá-los e prevendo os efeitos de de-

terminadas mudanças.

O método de simulação computacional apresentado nesse trabalho se chama BFS, três letras que fazem referência aos seus 3 criadores G. Bozzolo, J. Ferrante e J. Smith. É um método recente de simulação do processo de formação de ligas de multicomponentes, e que tem apresentado resultados muito bons em todas as aplicações feitas até hoje.

As mais importantes aplicações do BFS se concentraram no estudo de ligas de superfície, sistemas com diversas aplicações e estudos detalhados (Hofmann *et. al.* (2003)). Tanto um sistema simples como a deposição de paládio sobre um cristal de cobre na face (100), que forma uma estrutura $c(2 \times 2)$, quanto um mais complicado, como a deposição de Zn sobre Cu (Funk (2006)), que forma diferentes estruturas dependendo fortemente da temperatura, foram igualmente tratados, e os resultados igualmente precisos. Isto sugeriu que este método seja bom para descrever superfícies de difícil caracterização, como o $Ag(111)(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -Sb, um sistema que foi estudado por técnicas LEED no laboratório de Física de Superfícies do ICEX-UFMG e cujo modelo teórico é difícil de ser feito.

Por se basear na Relação Universal da Energia de Ligação (Rose *et. al.* (1983)), o método BFS trata de defeitos volumétricos e defeitos de superfície com uma mesma metodologia, sendo igualmente preciso em ambas as aplicações. Isso faz com que o BFS possa ser explorado não apenas no estudo de superfícies de ligas, mas também no estudo de nanopartículas. Nanopartículas tem recebido especial atenção nestas últimas décadas. Sua maior aplicação está em catálise (Henry (1998)), mas recentemente seu uso foi estendido para áreas como a biologia. Como exemplo, nanopartículas de ouro adornados com pequenos segmentos de DNA podem formar uma base de um teste para evidenciar sequências genéticas de fácil leitura (Alivisatos (1996)).

O que faz as nanopartículas serem um sistema tão interessante e potencialmente inovador é a constante competição de defeitos de superfície com defeitos de volume. A grande razão área da superfície por volume aliado a possibilidade de misturarmos ainda diferentes espécies atômicas faz destas nanopartículas bimetálicas um sistema promissor, cujas propriedades precisam ser muito bem entendidas e caracterizadas para que mais aplicações apareçam.

Dividiremos este trabalho em 3 capítulos principais. No capítulo 2, apresentaremos os fundamentos e as teorias no qual o BFS se baseia. No capítulo 3 introduziremos o BFS, testando este método em diversos sistemas e apresentando uma análise minuciosa de sua eficiência e precisão para cada caso estudado. No capítulo 4 aplicaremos o BFS em um sistema ainda pouco explorado, o das nanopartículas de prata e cobre, onde reproduziremos resultados teóricos conhecidos a apresentaremos

alguns novos. Complementaremos esta dissertação com dois apêndices que detalham o cálculo de dois parâmetros importantes do BFS.

Capítulo 2

Fundamentos do BFS

O método BFS tratado nesta dissertação se propõe a reproduzir o processo de formação de ligas de multicomponentes, permitindo um cálculo rápido e preciso da energia de formação destas ligas. Ele se baseia em conceitos fundamentais de estado sólido, além de se fundamentar numa teoria recente chamada de Teoria do Cristal Equivalente (ECT).

Pelo método BFS ser muito recente, iremos constantemente compará-lo a outros métodos existentes a mais tempo, cuja a eficiência já foi comprovada. Para classificarmos o BFS, comparando sua metodologia com as de métodos mais conhecidos, uma introdução a estes métodos de simulação de materiais será feita. Nas seções seguintes, iremos revisar alguns conceitos importantes de estado sólido e explicar detalhadamente a ECT.

2.1 Métodos *ab initio* e *qam*

Os métodos computacionais de simulação de materiais existentes hoje podem ser divididos em dois grupos: os *ab initio* e os semi-clássicos, ou aproximadamente quânticos(*qam*). Nos dois grupos, o problema tratado, pelo fato de ser impossível de resolver por qualquer método analítico conhecido hoje, é simplificado através de aproximações.

Os métodos *ab initio* consistem em resolver a equação de Schrödinger, calculando

a função de onda de cada elétron do sistema. Mas sabemos que soluções exatas da equação de Schrödinger existem apenas para os sistemas mais simples, como o átomo de hidrogênio, por exemplo. Para resolver um sistema onde vários átomos interagem entre si, precisamos simplificar o problema de alguma forma.

Nos métodos por primeiros princípios, como o Hartree-Fock e o DFT (Vianna *et. al.* (2004)), o problema de vários elétrons é reduzido a solução de apenas uma equação de um elétron independente, definindo um potencial efetivo que inclui as interações com os demais elétrons. No caso do Hartree-Fock, esta equação é obtida ao supormos que a função de onda dos elétrons pode ser descrita por um produto anti-simetrizado de orbitais individuais (determinante de Slater), aplicando também o princípio variacional. No DFT, escreve-se a energia como funcional da densidade eletrônica, e aplica-se o princípio variacional para obtermos as equações dos elétrons independentes, conhecidas como equações de Kohn-Sham. Parâmetros empíricos não são necessários nestes métodos, mas eles conseguem tratar apenas algumas centenas de átomos.

Mas há casos que o tamanho de um sistema é um fator essencial na determinação de suas propriedades (Baletto *et. al.* (2005)). Na simulação de alguns sistemas, portanto, é necessário que o tamanho real(ou algo perto disso) da partícula seja reproduzido. Para tratarmos sistemas com um maior número de átomos, precisamos adotar outras simplificações. Os métodos aproximadamente quânticos introduzem um conceito novo, inexistente nos métodos *ab initio*, o de parâmetros ajustáveis. Antes de resolver um problema, é necessário obter o valor de determinados parâmetros, que tem relação com resultados experimentais (ou com cálculos *ab initio*). A simplificação está, portanto, em ganhar tempo computacional ao aproveitar valores ou informações já determinados por outras técnicas.

Os métodos aproximadamente quânticos diferem muito um do outro, sendo difícil esquematizar uma metodologia geral seguida por eles. Como exemplo, temos o BFS. Para descrever um liga AB de dois elementos A e B quaisquer, ele necessita de 10 parâmetros de entrada: a energia de coesão(2), o módulo de *bulk*(2), o parâmetro de rede de equilíbrio(2) e a energia de formação de uma vacância(2) para cada elemento A e B; a energia de solução no limite de diluição para o elemento A em B(1) e de B em A(1). Na ausência de medidas experimentais que forneçam estes parâmetros de entrada, métodos *ab initio* podem ser usados para determiná-los.

Apesar das diferenças na metodologia dos métodos *gam* e *ab initio*, a aproximação feita segue uma mesma idéia: o problema real tem que ser substituído por um mais simples de ser tratado, cuja solução pode ser obtida. Quanto mais próxima a solução deste problema virtual for da solução do problema real, melhor o método. Para saber se a solução é boa, compara-se os resultados da simulação com aqueles obtidos

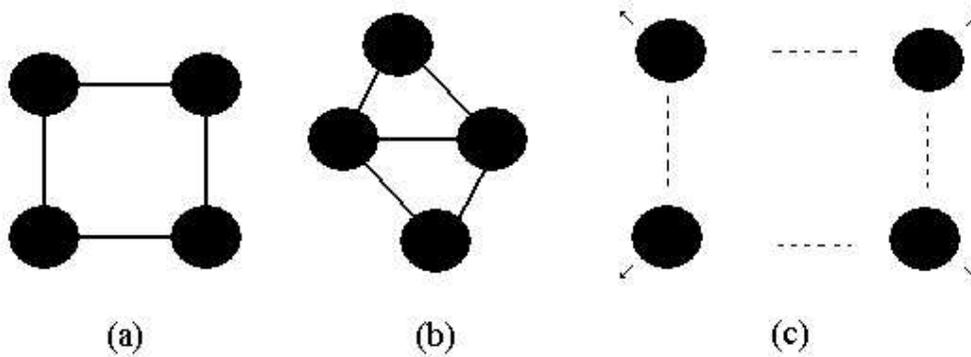


Figura 2.1: Para um cristal de 4 átomos, 3 configurações são mostradas: em (a), o cristal está na sua configuração de equilíbrio, com energia igual a $E_{(a)} = -\xi$; em (b), o cristal foi deformado, e sua energia aumentou, com $-\xi \leq E_{(b)} \leq 0$; em (c), todos os átomos estão infinitamente afastados um do outro, não havendo interação entre eles ($E_{(c)} = 0$).

experimentalmente. A meta final da simulação é, após reproduzir corretamente os resultados experimentais, ajudar a interpretá-los, e prever as consequências de uma mudança nas condições do problema.

2.2 A energia de coesão e os defeitos de um sólido

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 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. Desta forma, a energia E de qualquer sólido (em qualquer configuração) está sempre dentro do intervalo $-\xi \leq E \leq 0$. A figura 2.1 mostra 3 diferentes configurações para um cristal de 4 átomos. Os limites da energia estão na figura 2.1a ($E = -\xi$) e na figura 2.1c ($E = 0$); na figura 2.1b, temos uma configuração qualquer, de energia E , com $-\xi < E < 0$.

Defeitos de natureza diferentes podem provocar um mesmo aumento de energia, i.e., um valor de energia E não está relacionado a um defeito específico. De fato, um cristal com uma energia específica pode estar em infinitas configurações diferentes. Portanto, é conveniente separar os diferentes defeitos que podem ocorrer em um

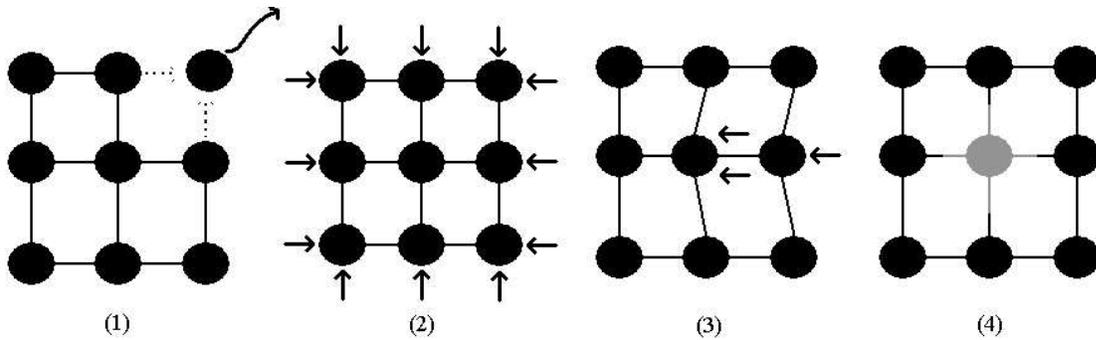


Figura 2.2: As 4 categorias dos defeitos tratados pelo BFS são exemplificadas nas figuras acima: em (a), um átomo é retirado do cristal e levado ao infinito, formando uma vacância (ou buraco); em (b), o cristal é isotropicamente comprimido (e a simetria inicial é mantida); em (c), dois átomos são deslocados 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.

sólido em 4 categorias, como ilustrado na figura 2.2 (Bozzolo *et. al.* (1998)):

1. Remoção de um ou mais átomos, ou adição de um átomo em uma posição entre sítios de um sólido (fig. 2.2a);
2. Compressão ou expansão isotrópica de todo o sólido (fig. 2.2b);
3. Distorção da posição de equilíbrio de um ou mais átomos (fig. 2.2c);
4. Substituição de um dos átomos do sólido por uma impureza, i.e., um átomo de espécie atômica diferente (fig. 2.2d).

O método BFS procura reproduzir computacionalmente as consequências de se criar um defeito em um cristal. As 4 categorias de defeitos mencionadas acima são tratadas 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 no capítulo 3. No tratamento de defeitos estruturais, a ECT se baseia em uma relação universal apresentada em 1983 chamada *Universal Binding Energy Relation* (Relação universal da Energia de Ligação) (Rose *et. al.* (1983)), que será apresentada na próxima seção.

2.3 Relação Universal da Energia de Ligação

Consideremos um sistema puro, de uma única espécie atômica A qualquer, em sua configuração de energia mínima. Todos os átomos estão a uma distância ótima um dos outros, e não existem defeitos de qualquer tipo. Suponhamos que este sistema seja agora comprimido delicadamente, de forma a manter a simetria inicial do sistema, como na figura 2.2b. Durante esse processo de compressão, o parâmetro de rede a do sistema diminui, e sua energia E aumenta como representado no gráfico da figura 2.3, onde é mostrada a variação da energia do sólido à medida que este expande (simetria fixa). Repetindo o processo para outro sistema puro de uma outra espécie atômica B, obtemos uma outra curva como mostrado na figura 2.3. É fácil identificar as diferenças entre as duas curvas: o mínimo de cada gráfico ocorre num valor de energia diferente (que depende da energia de coesão da espécie atômica em questão); o mínimo ocorre também para um valor específico da distância entre os átomos (parâmetro de rede), que varia para cada espécie atômica; o formato de cada curva é diferente, devida a resposta distinta de cada sistema à pressão. Podemos, no entanto, procurar por uma parametrização da energia e do parâmetro de rede que generalize as duas curvas mostradas no gráfico da figura 2.3, reduzindo ambas a uma curva geral descrevendo o comportamento dos dois átomos A e B.

O simples exemplo do parágrafo anterior serve para ilustrar a idéia apresentada por Rose *et. al.* (1983): a de que existe uma parametrização geral da energia e do parâmetro de rede onde uma única curva de *energia parametrizada versus parâmetro de rede parametrizado* passa a descrever a variação da energia de qualquer cristal sob efeito de expansão ou compressão isotrópica. Embora nosso interesse no presente trabalho esteja na variação da energia de coesão de metais e semicondutores, a Relação Universal da Energia de Ligação (UBER) se aplica a diversos outros casos. Portanto, mostraremos a seguir como se pode obter essa relação bem como sua parametrização baseando-se nas idéias apresentadas no artigo de Rose *et. al.* (1983), onde mais detalhes podem ser encontrados.

A parametrização da energia $E(a)$ é feita da seguinte forma:

$$E^*(a^*) = E(a)/\xi, \quad (2.1)$$

onde ξ é a energia de coesão do sólido, $E^*(a^*)$ é a energia parametrizada e a^* é o parâmetro de rede parametrizado. a^* é definido como:

$$a^* = \frac{a - a_e}{k}, \quad (2.2)$$

sendo a o parâmetro de rede do cristal e k uma constante a ser ajustada. A

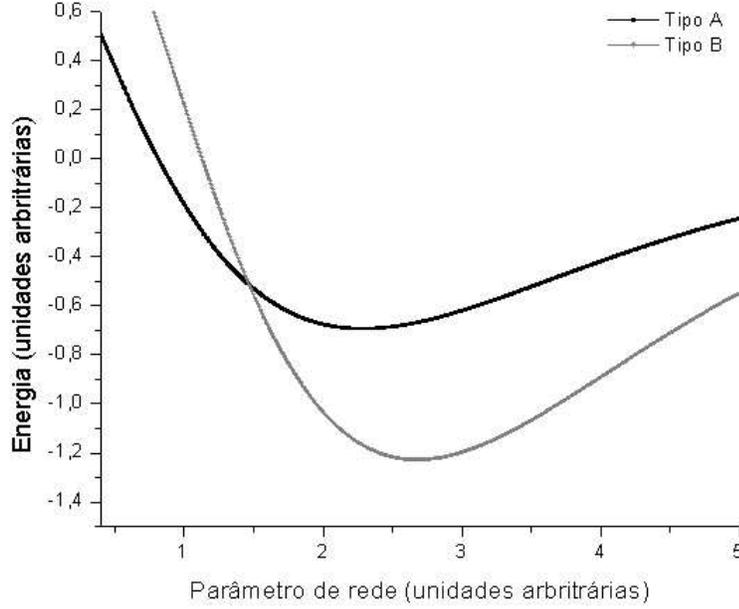


Figura 2.3: Dois gráficos $E \times a$ para dois sólidos de composição atômica diferentes. A idéia da UBER é achar uma parametrização de E e a que iguale estas duas curvas.

parametrização de E assim escolhida resulta num mesmo valor no mínimo de energia $a^* = 0$ para todas as curvas. k é escolhido por conveniência para que a concavidade de todas as curvas neste ponto de equilíbrio seja a mesma, i.e.:

$$\left(\frac{d^2 E^*}{da^{*2}}\right)_{a^*=0} = 1. \quad (2.3)$$

É conveniente lidarmos com o raio de Wigner-Seitz do cristal no lugar do parâmetro de rede. O raio de Wigner-Seitz é definido como sendo o raio de uma esfera com o mesmo volume da célula unitária do cristal (Ashcroft *et. al.* (1976)). Assim, temos que o raio de Wigner-Seitz é proporcional ao parâmetro de rede, $r_{ws} = qa$ (o raio de wigner seitz no equilíbrio vale $r_{wse} = qa_e$). O valor de q depende da estrutura do cristal que estamos analisando. Como exemplo, para um cristal com simetria *fcc* (*face-centered-cubic*), o volume da célula unitária é dado por (Ashcroft *et. al.* (1976)):

$$V_{unit.} = a^3/4, \quad \frac{4}{3}\pi r_{ws}^3 = a^3/4 \longrightarrow r_{ws} = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi}}a. \quad (2.4)$$

Com o raio de Wigner-Seitz dado pela equação 2.4, q é dado por:

$$q_{fcc} = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi}}. \quad (2.5)$$

Voltando a equação 2.2, ela pode ser reescrita como:

$$a^* = \frac{r_{ws} - r_{wse}}{l}, \quad (2.6)$$

e agora o parâmetro a ser ajustado é l ($l = kq$).

Para descobrirmos o valor de l , vamos usar a condição dada pela equação 2.3 e a equação 2.1:

$$\left(\frac{d^2 E^*}{da^{*2}}\right)_{a^*=0} = \frac{1}{\xi} \frac{d}{da^*} \left(\frac{dE}{dr_{ws}} \frac{dr_{ws}}{da^*}\right)_{a^*=0} = 1. \quad (2.7)$$

Mas $\frac{dr_{ws}}{da^*} = l$, de forma que:

$$\frac{1}{\xi} \frac{d}{da^*} \left(\frac{dE}{dr_{ws}} l\right)_{a^*=0} = \frac{l}{\xi} \frac{dE^2}{dr_{ws}^2} \frac{dr_{ws}}{da^*} = \frac{l^2}{\xi} \left(\frac{dE^2}{dr_{ws}^2}\right)_{r_{ws}=r_{wse}} = 1. \quad (2.8)$$

Chegamos à seguinte equação para l :

$$l = \sqrt{\frac{\xi}{\left(\frac{d^2 E}{dr_{ws}^2}\right)_{r_{ws}=r_{wse}}}}. \quad (2.9)$$

A energia E de um cristal expandido (ou comprimido) se relaciona com o raio de Wigner-Seitz r_{ws} pela seguinte relação (Ashcroft *et. al.* (1976)):

$$\left(\frac{d^2 E}{dr_{ws}^2}\right)_{r_{ws}=r_{wse}} = \left(\frac{9VB}{r_{wse}^2}\right)_{r_{ws}=r_{wse}}, \quad (2.10)$$

sendo V o volume da célula unitária e B é o *módulo de elasticidade volumar*. O volume da célula unitária vale $\frac{4}{3}\pi r_{ws}^3$, e para $r_{ws} = r_{wse}$, temos finalmente que:

$$\left(\frac{d^2 E}{dr_{ws}^2}\right)_{r_{ws}=r_{wse}} = 12\pi B r_{wse}, \quad (2.11)$$

Substituindo 2.11 em 2.9, obtemos o valor de l :

$$l = \sqrt{\frac{\xi}{12\pi B r_{wse}}}. \quad (2.12)$$

Uma outra forma de escrever a equação é:

$$l = \sqrt{\frac{\xi K}{12\pi r_{wse}}}, \quad (2.13)$$

sendo K a compressibilidade do sólido ($B = \frac{1}{K}$). Desta forma, l reflete o comportamento do sólido quando uma pressão sobre este é exercida.

Com a energia e o parâmetro de rede parametrizados desta forma, a curva que descreve a variação da energia de um metal sob expansão/compressão isotrópica está representada no gráfico da figura 2.4c. Neste mesmo gráfico, resultados experimentais de 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 defeitos em cristais, sendo usada por métodos muito conhecidos como o Embedded-Atom-Method (Foiles S. M. *et. al.* (1986)).

As curvas da figura 2.4 podem ser descrita por uma simples função analítica da forma:

$$E^*(a^*) = -(1 + a^*)e^{-a^*} \quad (2.14)$$

onde a^* é dado pela equação 2.2 (ou eq. 2.6).

Como apresentado até agora, a relação universal da energia de ligação descreve o comportamento da energia de coesão de metais sob expansão (compressão) isotrópica. Mas, como foi apresentado no artigo de Rose *et. al.* (1983), não só a energia de coesão de metais obedece esta relação universal (descrita pela equação 2.14). A figura 2.4 mostra 3 outros diferentes casos onde a UBER descreve, da mesma forma, (i.e., pela mesma equação 2.14) o comportamento da energia em função da distância. Nas figuras 2.4a, 2.4b e 2.4d representamos, respectivamente, a energia de ligação atômica devida a quimissorção química, a energia de adesão de cristais bimetálicos e energia de ligação de vários sistemas. Em todas as 3 figuras, mostramos resultados experimentais que garantem a precisão da relação universal da energia de ligação.

A precisão dos resultados da ECT estará intimamente relacionada com a precisão da Relação Universal da Energia de Ligação, como ficará evidente na próxima seção.

2.4 Teoria do Cristal Equivalente

Como mencionado na introdução, o problema fundamental na simulação computacional de cristais através de métodos *ab initio* ou aproximadamente quânticos é como lidar com um defeito local em um sistema de maneira simples, mas ao mesmo tempo com a maior exatidão possível.

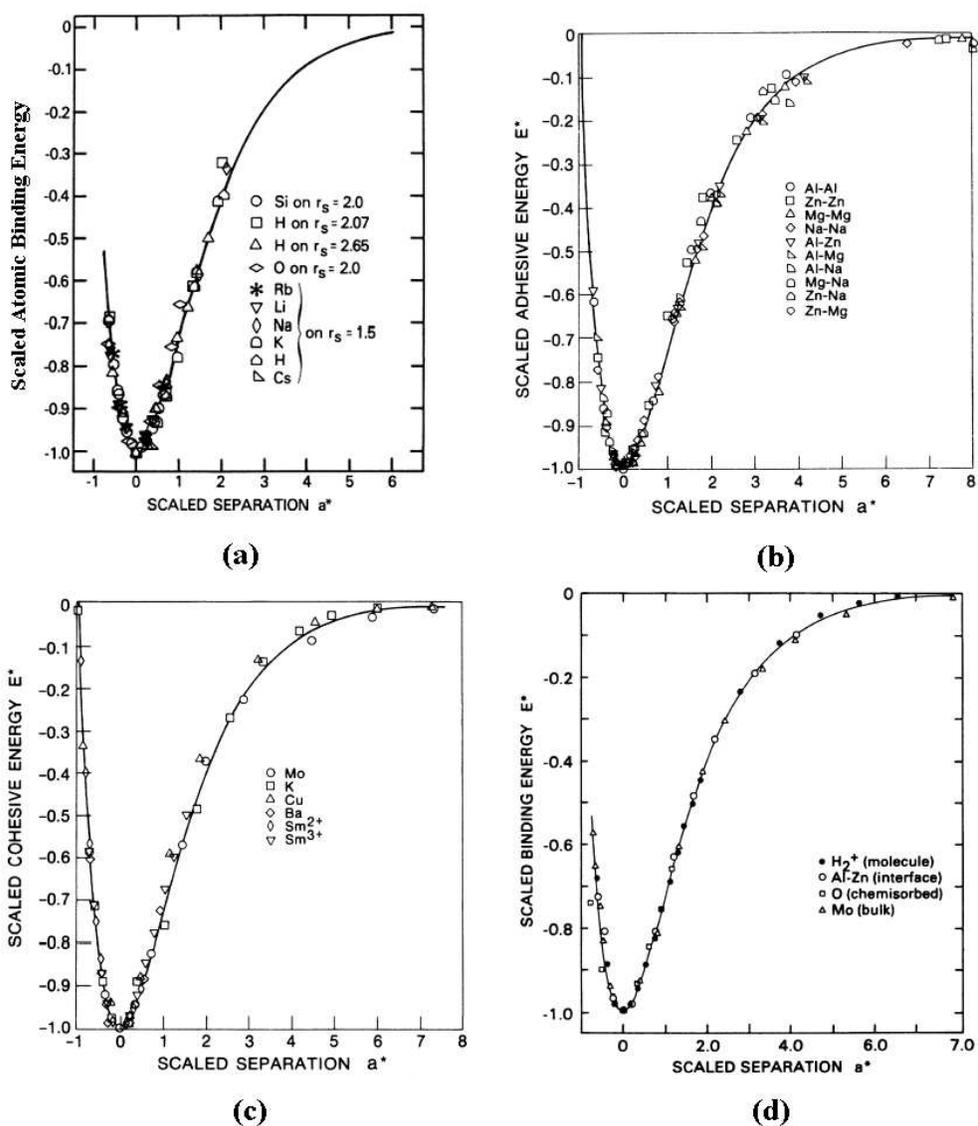


Figura 2.4: A UBER relaciona o comportamento da energia parametrizada E^* em função do parâmetro de rede parametrizado a^* para diversos sistemas. A energia de ligação atômica devida a quimissorção química (a), a energia de adesão de cristais bimetálicos (b), e energia de coesão de metais (c) e a energia de ligação (d) variam com o parâmetro de rede pela equação 2.14. As curvas não parametrizadas podem ser encontradas nos artigos Ferrante *et. al.* (1979) e Rose *et. al.* (1983).

Um defeito local, por quebrar a periodicidade de um até então cristal perfeito, representa um grande acréscimo na complexidade de um sistema. Para tratar este tipo de defeito, uma ferramenta teórica como a *Aproximação de Densidade Local*(LDA), utilizada nos cálculos do DFT, assume que a energia de troca-correlação em um determinado ponto do espaço \mathbf{r} de densidade $\rho(\mathbf{r})$ é a mesma de um gás de elétrons livres de densidade eletrônica igual a $\rho(\mathbf{r})$. Cada ponto do espaço é representado por um gás de elétrons livres de densidade ρ específica. O LDA substitui um problema complicado por um mais simples com a esperança de que a solução do problema simples represente adequadamente a solução real do problema. O LDA já foi usado com sucesso em diversas simulações computacionais de defeitos em sólidos(Smith J. R. *et. al.* (1987) e referências contidas neste), e por apresentar resultados quase sempre confiáveis, será um bom fator de comparação para a ECT.

A Teoria do Cristal Equivalente se propõe a calcular com precisão a energia necessária para se criar um defeito local em um cristal. Por precisão, queremos dizer que os resultados estão numa margem de 10% de desvio dos cálculos por primeiros princípios *ab initio*, com a vantagem de poderem ser realizados rapidamente numa calculadora científica. O ECT leva em consideração tanto metais quanto sólidos covalentes, lidando da mesma forma com estes dois sistemas. Para atingir tal objetivo, não explora a idéia de gás de elétrons livres adotadas por diversos métodos como o LDA. Seguiremos, a partir de agora, o formalismo proposto por Smith *et. al.* (1991), no artigo mais detalhado da ECT de nosso conhecimento.

2.4.1 O método

Para a formação de um defeito estrutural em um cristal, necessitamos de uma quantidade de energia que corresponde à energia necessária para expandir ou contrair isotropicamente um cristal perfeito. A este cristal expandido (contraído), damos o nome de cristal equivalente. Na ECT, o problema de avaliar a energia de um defeito é substituído pelo o de achar o valor do parâmetro de rede do cristal equivalente, ou alternativamente, queremos saber quanto o cristal equivalente tem que ser expandido(contraído) para que sua energia se iguale à do cristal original, contendo o defeito.

A figura 2.5a exemplifica este procedimento. Nela vemos um cristal bidimensional periódico com parâmetro de rede de valor a_e . Este cristal possui defeitos estruturais, buracos e átomos deslocados de sua posição de equilíbrio, e portanto sua energia é maior que a energia de coesão de equilíbrio. A energia necessária para formar estes defeitos é calculada associando a cada átomo do cristal original um cristal equivalente de parâmetro de rede $a_e - \Delta a$ ($a_e + \Delta a$) correspondente a

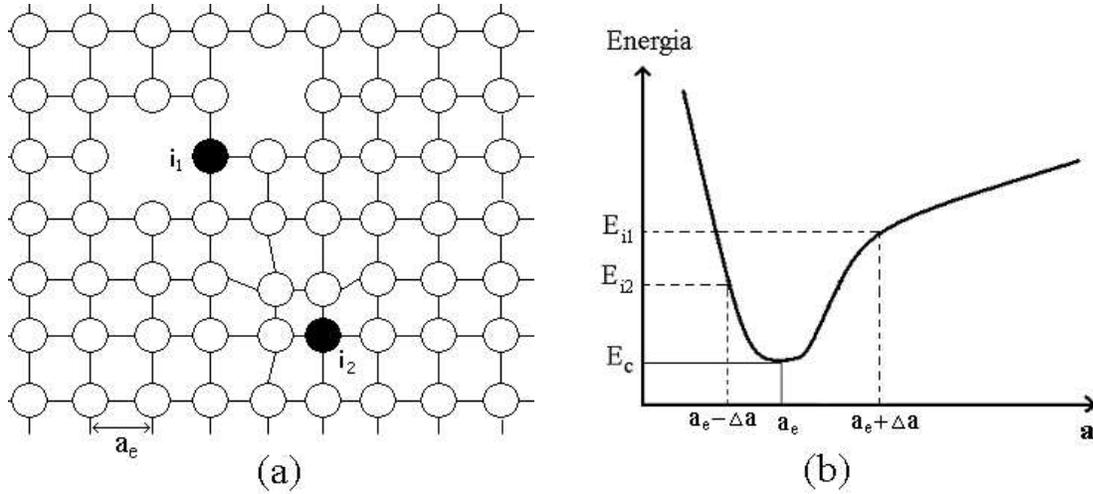


Figura 2.5: Em (a), mostramos dois átomos i_1 e i_2 (preto) em um cristal defeituoso, de energias E_{i1} e E_{i2} , respectivamente. Em (b), é mostrado o parâmetro de rede do cristal equivalente correspondendo ao defeito associado a cada átomo. Há unicidade na escolha do tamanho do cristal equivalente que corresponde a um determinado defeito: uma densidade eletrônica maior(menor) que na situação de equilíbrio implica em um cristal equivalente menor(maior) que o cristal perfeito.

uma contração (expansão) isotrópica. Como exemplo, mostramos o acréscimo na energia de dois átomos deste cristal, i_1 e i_2 : o primeiro perdeu vizinhos, e sua energia aumentou para E_{i1} ; o segundo aumentou sua energia para E_{i2} quando alguns de seus vizinhos se aproximaram dele. Lembrando da seção 2.3, existe uma curva parametrizada que reproduz o comportamento da energia em função do parâmetro de rede destes dois átomos. Esta função está reproduzida na figura 2.5b, e nela mostramos os dois valores do parâmetro de rede do cristal equivalente ($a + \Delta a_1$) e ($a - \Delta a_2$) que correspondem ao valor de energia E_{i1} e E_{i2} , respectivamente.

Como a ausência de um átomo equivale a uma densidade eletrônica menor para o cristal, ao átomo i_1 associamos um cristal equivalente de parâmetro de rede maior que a_e . Para o átomo i_2 , o cristal equivalente associado a ele tem um parâmetro de rede menor que a_e , pois sua densidade eletrônica aumentou. Este raciocínio feito para os átomos i_1 e i_2 é válido para qualquer tipo de defeito. Para sabermos se o cristal equivalente tem parâmetro de rede maior ou menor que a_e , devemos analisar a mudança na densidade eletrônica do átomo em questão, e isto pode ser facilmente inferido da figura 2.5.

Com a idéia construída, resta agora montar um formalismo matemático adequado, que exiba as vantagens e desvantagens desta nova interpretação.

2.4.2 Formalismo matemático

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, ou seja:

$$E = \sum_1^{N_{at}} \varepsilon_i, \quad (2.15)$$

sendo N_{at} o número de átomos do cristal e ε_i a energia do átomo i .

Na presença de um defeito, associamos, a cada átomo, um cristal equivalente de parâmetro de rede a_i , i.e.:

$$\varepsilon_i \rightarrow E(a_i), \quad (2.16)$$

Para um determinado valor de a_i , a diferença de energia $E_p(a_i)$ entre a energia do átomo no cristal real, $E_{R,i}$, e a do cristal equivalente $E(a_i)$ é expressa como

$$E_p(a_i) = E_{R,i} - E(a_i) . \quad (2.17)$$

$E_p(a_i)$ é um termo de perturbação que contém a informação da diferença entre cristal equivalente e cristal real. Como a idéia do método é achar o valor de a_i tal que a energia do cristal real $E_{R,i}$ seja idêntica a do cristal equivalente $E(a_i)$, temos que ter:

$$E_p(a_i) = 0 \quad (2.18)$$

e

$$E_{R,i} = E(a_i) \quad (2.19)$$

Portanto, na prática, o termo $E_p(a_i)$ tem de ser minimizado.

A energia de formação de um defeito ΔH será dada pela diferença em energia do átomo no cristal real e do átomo em sua situação de volume ideal, i.e., sua energia de coesão de equilíbrio por átomo $-\xi_i$ (ver figura 2.6). Usando o resultado da equação 2.19, temos:

$$\Delta H = \sum_{i=1}^{N_{at}} (E_{R,i} + \xi_i) = \sum_{i=1}^{N_{at}} (E(a_i) + \xi_i) , \quad (2.20)$$

onde $E(a_i)$ é dada pela equação 2.14 devidamente parametrizada.

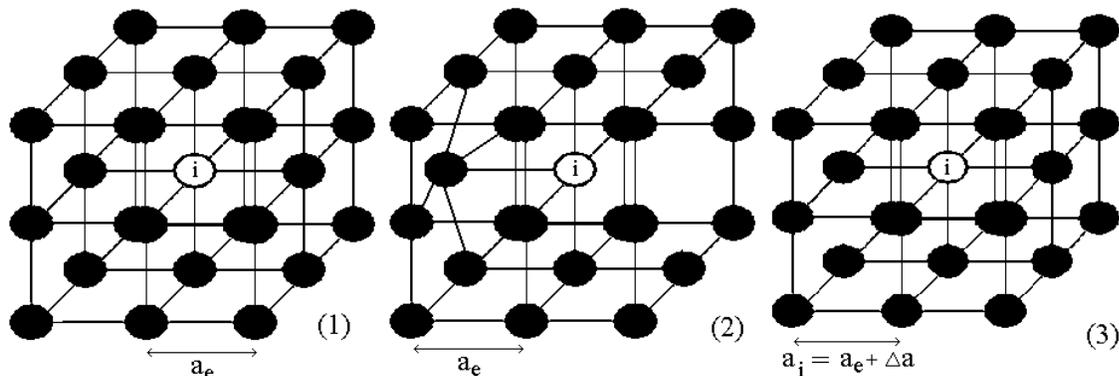


Figura 2.6: Para o átomo i localizado numa rede cúbica simples, mostramos 3 situações : (1) o átomo em sua situação de volume ideal, de energia $-\xi_i$; (2) o átomo no cristal real (de energia $E_{R,i}$) com um primeiro vizinho a menos e um de seus outros 5 primeiros vizinhos deslocado para perto dele; (3) o cristal equivalente (de energia $E(a_i) = E(a_e + \Delta a) = E_{R,i}$) associado a situação (2). A energia de formação do defeito (2) é dado pela energia do átomo em (3) menos a energia em (1).

2.4.3 A aproximação

Até agora nenhuma aproximação foi feita: apenas substituímos o nosso problema por outro que pode ser ou não mais fácil. De fato, sempre existirá um valor de a_i que fará com que a equação 2.19 seja verdadeira. A aproximação está em tentar achar este valor, i.e., resolver a equação 2.18.

O problema de encontrar o parâmetro de rede do cristal equivalente pode ser dividido em duas etapas. A energia de formação do cristal será a soma de duas contribuições, uma devido a efeitos de volume e o outro devido *exclusivamente* a quebra da isotropia por distorções (ou relaxação), ou seja:

$$\Delta H = \Delta H_v + \Delta H_{rel} \quad (2.21)$$

O que estamos fazendo é associar a cada tipo de defeito um cristal equivalente de determinado tamanho, como mostra a figura 2.7. Dessa forma, para um sólido contendo defeitos, teremos dois cristais equivalentes, um representando a variação volumétrica e outro a quebra de isotropia devido a distorções da posição de equilíbrio de um átomo. É importante enfatizarmos que a variação do número de vizinhos de um átomo (através de buracos ou a colocação de átomos entre sítios), apesar de quebrar a simetria do cristal, é considerado como um defeito de *volume* e será levado em conta no termo ΔH_v .

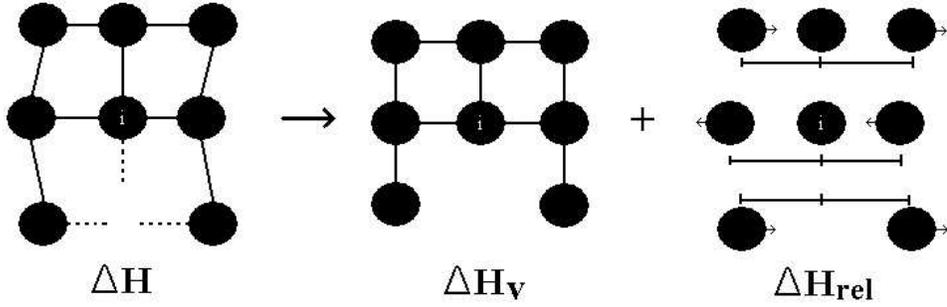


Figura 2.7: As duas contribuições para a energia de formação e suas interpretações geométricas: para o termo de volume ΔH_v , consideramos expansões isotrópicas e presença de buracos e átomos entre sítios; para o termo de relaxação ΔH_{rel} , apenas variações da posição de equilíbrio são levados em conta. Associado a cada termo, temos um cristal equivalente com tamanho específico que *mede* o tamanho de cada defeito.

O termo de volume

Para determinarmos ΔH_v na equação 2.21, recorre-se ao teorema da Teoria do Funcional da Densidade (Vianna *et. al.* (2004), págs. 222-223), que diz que a densidade eletrônica do estado fundamental de um átomo deve conter as mesmas informações que a função de onda no mesmo estado, i.e., que o potencial externo é um funcional único da densidade. Assim, para que a energia de dois átomos em configurações diferentes seja a mesma, precisamos que suas densidades eletrônicas sejam iguais.

Para um átomo, a densidade eletrônica é o resultado da interação de seus elétrons com os do vizinho. Assim, para uma certa distribuição eletrônica de um átomo i $\rho_i(\mathbf{r})$, sua densidade eletrônica depende da distância de seus elétrons aos do vizinho (representados por \mathbf{R}), ou seja, $\rho_i(\mathbf{r}) = \rho_i(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ (ver figura 2.8). Como a distância entre átomos é muito maior que o raio atômico, é razoável considerar $\mathbf{r} \ll \mathbf{R}$, e que $\mathbf{R} \approx \mathbf{r}_{ij}$ (\mathbf{r}_{ij} é a distância entre vizinhos). Desse forma, a densidade eletrônica pode ser obtida através da expressão:

$$\rho_i(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij}|) = \rho_i(\mathbf{r}_{ij}) + \mathbf{r} \cdot \nabla \rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij})|_{\mathbf{r}=0} + \dots \quad (2.22)$$

Como a densidade eletrônica de um átomo decai rapidamente a medida que nos afastamos dele (Smith *et. al.* (1991)), iremos desprezar todos os termos do lado direito da equação 2.22, com exceção do primeiro. Assim, a densidade eletrônica pode ser aproximada como sendo a densidade devido a uma distribuição de elétrons centrada no ponto r_{ij} .

Além disso, é de se esperar que os elétrons da última camada atômica dominem

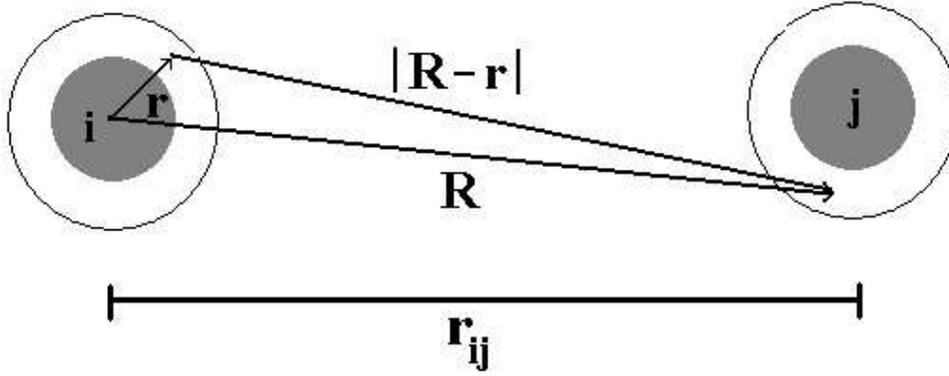


Figura 2.8: Colocando a origem do centro de coordenadas no átomo i , mostramos os vetores \mathbf{r} e \mathbf{R} que apontam para os elétrons dos átomos i e j , respectivamente. r_{ij} é o valor da distância entre o centro de cada átomo. Como \mathbf{r} é geralmente muito menor que \mathbf{R} , podemos aproximar \mathbf{R} por r_{ij} , e expandir $\rho_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{ij})$ em torno de $\mathbf{r}=0$.

a interação na região de superposição das funções de onda de dois átomos. Assim, a densidade eletrônica pode ser aproximada pela densidade dos estados mais altos ocupados pelos elétrons. Desprezando a dependência angular, pode-se considerar apenas a densidade dos elétrons que estão no orbital s mais alto (mais distante do núcleo). Neste caso, a função de onda pode ser comparada à função de onda de um elétron em torno de um núcleo positivo. Para átomos monoelétrônicos e valores de r grande (i.e., considerando apenas o polinômio de mais alto grau), a dependência radial da função de onda é da seguinte forma (Vianna *et. al.* (2004)):

$$\psi(r) \propto r^{n_i-1} e^{-\frac{\alpha_i r}{2}}, \quad (2.23)$$

sendo α_i uma constante (a ser definida), n o número quântico principal do átomo i e r a coordenada do ponto que queremos saber o valor de $\psi(r)$. Como a densidade eletrônica é proporcional ao valor $\langle \psi | \psi \rangle$ (Vianna *et. al.* (2004)), ou seja,

$$\rho \propto \langle \psi | \psi \rangle, \quad (2.24)$$

considerando apenas elétrons mais distantes do núcleo, obtêm-se:

$$\rho_i(r_{ij}) = A \sum_{1^{os} viz.} r_{ij}^{p_i} e^{-\alpha_i r_{ij}}, \quad (2.25)$$

com $p_i = 2n_i - 2$. A é uma constante relacionada com a distribuição de Fermi dos elétrons da última camada.

O parâmetro α_i representa a interação eletrônica na região de superposição das funções de onda. Quanto maior seu valor, mais rápido cai a densidade eletrônica, e menos as funções de onda se superpõe. Ele é determinado fazendo a energia de formação de um buraco num cristal ideal igual a obtida experimentalmente. O parâmetro α é o mais importante parâmetro da ECT, por conter toda a informação da interação entre dois átomos: pequenas mudanças em seu valor implicam em grandes mudanças no resultado final. O procedimento para o cálculo do parâmetro α é apresentado no apêndice A.

Para átomos mais distantes (segundos vizinhos), esperamos que a densidade eletrônica sentida por eles seja menor do que para átomos mais próximos, devido a uma blindagem causada pelos primeiros vizinhos. A blindagem irá refletir em uma menor interação entre os elétrons, i.e., a blindagem aumentará o valor de α . Denominando esse aumento de $\frac{1}{\lambda}$, a contribuição dos segundos vizinhos para a densidade eletrônica pode ser expressa por:

$$\rho_i(r_{ij}) = A \sum_{2^{os} viz.} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i})r_{ij}}. \quad (2.26)$$

Assim, a densidade eletrônica do átomo i devido a seus primeiros e segundos vizinhos localizados a uma distância r_{ij} é dada por:

$$\rho_i(r_{ij}) = A \sum_j^{N_i + M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij}))r_{ij}}, \quad (2.27)$$

sendo N_i e M_i o número de primeiros e segundos vizinhos do átomo i , respectivamente, e $S(r_{ij})$ uma função de blindagem, que vale:

$$\begin{aligned} S(r_{ij}) &= 0, \text{ para } 1^{os} \text{ vizinhos} \\ S(r_{ij}) &= \frac{1}{\lambda}, \text{ para } 2^{os} \text{ vizinhos} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Essa função de blindagem será redefinida para casos mais gerais posteriormente.

Igualando a densidade eletrônica do cristal real com a do cristal equivalente, e usando a equação 2.27, chegamos numa equação para o cálculo da distância entre primeiros vizinhos R_i e segundos vizinhos cR_i (o valor de c depende da estrutura, valendo $\sqrt{2}$ para estruturas com simetria fcc por exemplo) do cristal equivalente do átomo i :

$$\rho_i^{equiv.}(r_{ij}) = \rho_i^{real}(r_{ij})$$

$$N_i R_i^{p_i} e^{-\alpha_i R_i} + M_i (c R_i)^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) c R_i} = \sum_j r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij})) r_{ij}}. \quad (2.29)$$

O lado esquerdo da equação 2.29 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.

O lado direito pode ser interpretado como uma medida de defeito: quando o cristal real é perfeito, o lado direito tem um valor positivo não-nulo L_D , que depende da espécie atômica constituinte do cristal. 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 (por exemplo, aproximação dos vizinhos existentes) ou perda de vizinhos (afastamento de vizinhos, neste caso), respectivamente.

Para determinar a constante λ , relacionada com a blindagem, cálculos teóricos detalhados devem ser realizados para cada elemento atômico. No entanto, estes cálculos são difíceis e resultados confiáveis existem apenas para os metais mais simples. Para superar esta dificuldade, um método alternativo foi proposto por Smith *et. al.* (1991). Nota-se, primeiramente, que na parametrização da Relação Universal da Energia de Ligação (seção 2.3) para o parâmetro de rede (eq. 2.6), optamos por um parâmetro l relacionado com a compressibilidade do cristal. Esta não é a única forma, sendo que a parametrização pode ser realizada por um outro parâmetro relacionado com o comprimento de blindagem λ (Rose *et. al.* (1983)). Isto sugere que existe uma relação de proporção entre λ e l , ou melhor, que $\lambda = constante \times l$, para qualquer elemento que obedeça a Relação Universal da Energia de Ligação. Medindo então de alguma forma o λ de algum elemento, descobrimos o valor da constante. Num cálculo realizado por Pines (1967), o valor de λ para o sódio foi determinado, e junto com o valor de l calculado pela equação 2.12, descobre-se que a constante de proporcionalidade para quaisquer λ e l é:

$$\lambda_{Na} = cte \times l_{Na} \rightarrow cte = 2.81 \rightarrow \lambda_i = 2.81 l_i. \quad (2.30)$$

Assim, através da relação 2.30, sabemos o valor de λ_i de um átomo i qualquer, desde que l_i já tenha sido previamente calculado.

A função de blindagem S definida pela equação 2.28 pode ser melhorada. Como foi definido anteriormente, a blindagem dos primeiros vizinhos (localizados a uma distância D) de um átomo é nula, e para segundos vizinhos ela vale $\frac{1}{\lambda}$ se eles estiverem a uma distância equivalente a cD . Na região entre D e cD , a função de blindagem

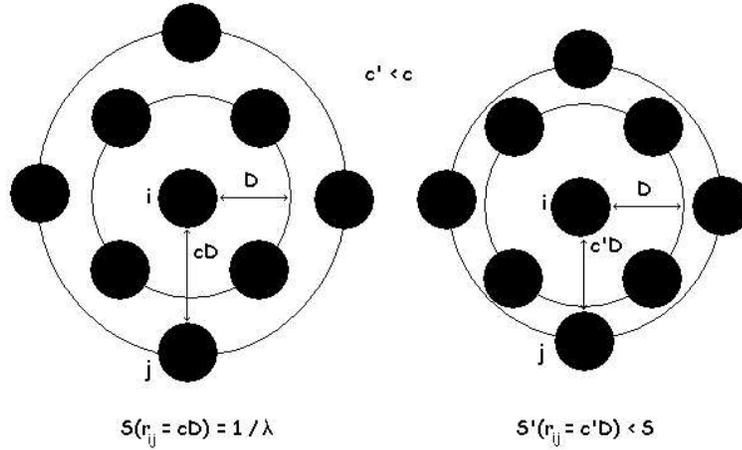


Figura 2.9: Na figura da esquerda, mostramos que para um átomo j , segundo vizinho localizado a uma distância cD de i , o valor da função de blindagem é $S(r_{ij} = cD) = \frac{1}{\lambda}$. Na figura da direita mostramos o mesmo átomo j localizado, desta vez, mais próximo de i , a uma distância $c'D$, com $c' < c$. Espera-se que a blindagem seja menos efetiva neste caso, i.e., espera-se que a blindagem para o átomo j na configuração da direita, $S'(r_{ij} = c'D)$, seja menor que a blindagem na configuração da esquerda.

não foi definida. Se todos os segundos vizinhos se aproximarem significativamente dos primeiros vizinhos, como mostra a figura 2.9, é de se esperar que a blindagem seja menos eficaz, ou melhor, que ela se aproxime de zero a medida que estes átomos se aproximem dos primeiros vizinhos a uma distância D . Para simular este tipo de comportamento, a função de blindagem na região $D < r_{ij} < cD$ é definida através de uma interpolação com uma função cosseno (esta função foi escolhida para simular o fato que não há quase blindagem para átomos muito próximos). Desta forma:

$$\begin{aligned}
 S(r_{ij}) &= 0, \text{ se } r_{ij} \leq D \\
 S(r_{ij}) &= \frac{1}{2\lambda} \left\{ 1 - \cos\left[\frac{\pi(r_{ij} - D)}{cD - D}\right] \right\}, \text{ se } D < r_{ij} < cD \\
 S(r_{ij}) &= \frac{1}{\lambda}, \text{ se } r_{ij} \geq cD
 \end{aligned} \tag{2.31}$$

É importante notar que, com a função de blindagem definida desta forma, o valor de S pode ser diferente de zero para primeiros vizinhos. No caso de alguns primeiros vizinhos se afastarem do átomo i , eles serão fracamente blindados pelos primeiros vizinhos que mantiveram sua posição inicial, como mostra a equação 2.31. Em nenhum dos cálculos realizados pelos autores desta dissertação, a utilização

da equação 2.31 no lugar da eq. 2.28 proporcionou resultados qualitativamente diferentes, e a diferença no valor final da energia era sempre da ordem de meV. Portanto, para a grande maioria dos cálculos, a equação 2.31 pode ser substituída pela forma mais simples representada pela eq. 2.28, conclusão esta compartilhada pelos autores Smith *et. al.* (1991).

Todos os parâmetros do termo de volume ΔH_v foram definidos e equacionados. Este termo é o mais relevante no cálculo da ECT, e irá aparecer em qualquer aplicação do método. A equação final para ΔH_v (2.20) pode ser reescrita como (usando a eq. 2.14):

$$\Delta H_v = \sum_{j=1}^{N_{at}} \sum_{i=1}^{N_i+M_i} \xi_i [1 - (1 + a_i^*)e^{-a_i^*}] , \quad (2.32)$$

lembrando que a_i^* é o parâmetro de rede parametrizado do cristal equivalente cuja distância entre primeiros vizinhos R_i é solução da equação 2.29.

O termo de relaxação

O segundo termo da equação 2.21, ΔH_{Rel} , deve ser considerado quando um defeito de deslocamento de átomos, que quebre a isotropia do cristal, existir. Na prática, este termo é inserido ao permitirmos que alguns átomos do cristal se desloquem de suas posições de equilíbrio, i.e., quando permitimos que o cristal relaxe.

O termo de relaxação vai adicionar uma propriedade até então não considerada: quando a distância entre dois átomos fica menor que a distância ideal do volume, uma forte repulsão ocorre entre eles. Como mostra a equação 2.14, para $a^* < 0$ (quando a distância a entre primeiros vizinhos é menor que a ideal $a < a_e$), a energia cresce exponencialmente. O termo de volume considera o comportamento de todos os átomos, e faz uma média das distâncias dos átomos vizinhos a i . Portanto, balanceia efeitos diferentes. Para quebra na isotropia, precisamos considerar a repulsão atômica separadamente.

Originalmente, o termo de relaxação foi apresentado como resultado da soma do termo de interação de dois, três e quatro átomos, se baseando em teoria de perturbação para construí-los(Smith *et. al.* (1991)). O formalismo original não será seguido neste trabalho, por introduzir muitos conceitos que iriam estender demasiadamente esta seção. Além disso, na grande maioria dos aplicações, estes três termos podem ser substituídos por um outro termo alternativo, mais simples e que proporciona a obtenção de resultados muito mais rapidamente e que em geral são

igualmente precisos. Não é de conhecimento dos autores nenhuma justificativa para este método alternativo, sendo apresentado sempre *ad hoc*(Smith *et. al.* (1988)).

A idéia do método alternativo é construir um cristal equivalente para cada interação entre dois átomos vizinhos (Smith *et. al.* (1988)). Assim, sendo N_i o número de primeiros vizinhos do átomo i , teremos N_i cristais equivalentes de parâmetro de rede a_{ij}^* associados a cada primeiro vizinho j . Naquelas interações onde houver quebra da isotropia por compressão, construímos um cristal equivalente para reproduzir o acréscimo em energia. Para isso, precisamos definir uma função degrau tal que:

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

sendo a_{ij}^* dado por uma equação similar a 2.6 (todos o parâmetros mantém o significado anterior)

$$a_{ij}^* = q \frac{c(r_{ij} - R_e)}{l_i} , \quad (2.33)$$

com $a_e = cR_e$.

A energia de formação é dada por:

$$\Delta H_{rel} = \xi_i \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_i} \frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}} [1 - (1 + a_{ij}^*)e^{-a_{ij}^*}] , \quad (2.34)$$

sendo L_{ij} o número de vizinhos de i ou j , qual for menor. Devido a presença da função degrau Θ_{ij} , apenas para compressões ($a_{ij}^* \leq 0$) a energia ΔH_{rel} é maior que zero. Para esses casos, a equação 2.34 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(lembramos que estamos associando um cristal equivalente para cada átomo que quebre a isotropia do cristal).

O método alternativo e o original fornecem resultados muito parecidos para a grande parte dos sistemas(ver tabela 2.4), e ambos são *ad hoc*. A abordagem alternativa fornece uma maneira rápida e simples de se tratar a relaxação. A original é responsável por um formidável aumento no tempo computacional, mas encontra suas origens na teoria perturbativa, e seus resultados são geralmente mais confiáveis. Neste trabalho, ambos foram aplicados para sistemas pequenos. Para sistemas muito grandes, no entanto, o método original exige um esforço computacional além de nossas capacidades computacionais e foi, portanto, descartado.

Com as equações formuladas, a pergunta mais relevante ainda resta: o método traz bons resultados, ou melhor, funciona? Na próxima seção, apresentaremos alguns resultados, e compararemos a ECT com métodos conhecidos e confiáveis.

2.4.4 Testando a ECT

A ECT já foi bastante testada, obtendo sucessos e falhas ao longo dos anos desde sua apresentação. Nesta subseção, vamos apresentar apenas alguns resultados da literatura, e vamos também comentar a qualidade destes resultados.

Os parâmetros de entrada necessários para a aplicação da ECT para os elementos Ni, Al e Au estão listados nas tabelas 2.1 e 2.2. Os parâmetros da tabela 2.1 foram medidos experimentalmente, e os da tabela 2.2 foram calculados a partir dos parâmetros da tabela 2.1, pelas equações 2.12(1) e 2.30(λ), e seguindo o procedimento do apêndice A(α). Todos os valores destas tabelas foram retirados do artigo de Smith *et. al.* (1991).

Tabela 2.1: Parâmetros de entrada na ECT retirados do artigo de Smith *et. al.* (1991) para alguns elementos: ξ é a energia de coesão de equilíbrio; a_e é o parâmetro de rede de equilíbrio; E_f é a energia de formação de um buraco; B é o módulo de volume de equilíbrio. Todos estes parâmetros foram calculados experimentalmente.

Elemento	ξ (eV/átomo)	a_e (Å)	E_f (eV)	B (GPa)
Ni	4.435	3.524	1.60	187.48
Al	3.34	4.04	0.66	78
Au	3.78	4.078	0.96	180.74

Tabela 2.2: Parâmetros de entrada da ECT calculados a partir dos resultados da tabela 2.1. Esses parâmetros são também necessários para a aplicação da ECT, e foram retirados do artigo de Smith *et. al.* (1991).

Elemento	p	α (Å^{-1})	l (Å)	λ (Å^{-1})
Ni	6	3.015	0.270	0.759
Al	4	2.105	0.336	0.944
Au	10	4.339	0.236	0.663

Ainda no artigo de Smith *et. al.* (1991) que primeiro apresentou a ECT, diversas comparações do método com cálculos teóricos e medidas de LEED foram feitas. Na tabela 2.3, apresentamos a energia de formação de uma superfície em

uma face especificada, em erg/cm^2 . Os resultados da ECT são comparados com cálculos por LDA (a) e com o EAM modificado(b). O LDA é uma aproximação comum em cálculos por DFT, e esperamos que os resultados que ele apresenta sejam muito precisos. De uma forma geral, todos os resultados da ECT estão relativamente próximos(erro máximo de 16%) dos cálculos por LDA, mostrando a precisão da ECT. Quando comparamos com os resultados por EAM, os desvios são muito maiores, mas como este método é aproximadamente quântico, é de se esperar que apresente resultados menos precisos que o LDA.

Tabela 2.3: Comparação da energia (em erg/cm^2) de uma face calculada pela ECT com a calculada por outros métodos. Os índices *a* e *b* se referem a cálculos por LDA e por EAM modificado, respectivamente, cujas as referências estão contidas em Smith *et. al.* (1991).

Elemento(Face)	ECT	Outros
Cu(111)	1830	2100 ^a , 1170 ^b
Cu(100)	2380	2300 ^a , 1280 ^b
Ag(100)	1630	1650 ^a , 705 ^b
Ni(100)	3120	3050 ^a , 1580 ^b
Al(110)	1310	1100 ^a
Fe(100)	3490	3100 ^a , 1693 ^b
W(100)	5880	5200 ^a , 2926 ^b
Si(100)	2850	2740 ^a , 2390 ^b

Para relaxação de planos, a ECT permite uma comparação direta de suas previsões com resultados experimentais como LEED e espalhamento de íons, além de resultados teóricos como o EAM. Os resultados para alguns elementos estão na tabela 2.4, e mostramos também nesta tabela uma comparação das previsões da ECT original(Smith *et. al.* (1991)) com a alternativa(Smith *et. al.* (1988)), dada pela equação 2.34.

Uma superestimação dos resultados da ECT para a relaxação pode ser observada analisando a tabela 2.4, principalmente quando a previsão experimental é de uma relaxação pequena. Mas como antes, os resultados estão relativamente próximos dos experimentais e de outros cálculos teóricos. Da mesma tabela, podemos concluir também que a relaxação calculada pelo método alternativo traz resultados muito similares ao original, mesmo em relaxações de até 10%. Esperamos, portanto, que o método alternativo seja uma boa escolha quando o original não puder ser usado (como em sistemas com mais de 1000 átomos).

Tabela 2.4: Valores da ECT para a distância interplanar para várias faces, calculadas usando o termo de relaxação original(ECTo) e o alternativo(ECTa). Comparamos estes valores com medidas por LEED(índice k), espalhamento de íons(índice l), cálculos teóricos de EAM(índice m) e *ab initio* por pseudopotenciais(índice h). Δd_{ij} representa a variação da distância entre planos vizinhos i e j em comparação a situação de equilíbrio, em porcentagem. Resultados teóricos e experimentais foram retirados das referências Smith *et. al.* (1991) e Smith *et. al.* (1988), e referências contidas nestes.

Elemento(Face)	Planos	ECTo	ECTa	Outras Teorias	Experimentais
Cu(111)	Δd_{12}	-3.1	-2.8	-1.4^m	$(-0.7 \pm 0.5)^k$
Cu(110)	Δd_{12}	-7.7	-6.5	-4.9^m	$(-7.5 \pm 1.5)^l$
	Δd_{23}	+3.4	+2.7	$+0.2^m$	$(+2.5 \pm 1.5)^l$
Ag(110)	Δd_{12}	-6.0	-5.4	-5.7^m	$(-5.7)^k$
	Δd_{23}	+2.8	+2.4	$+0.3^m$	$(+2.2)^k$
Ni(110)	Δd_{12}	-7.6	-6.8	-4.9^m	$(-9.0 \pm 1.0)^l$
	Δd_{23}	+3.4	+3.2	$+0.57^m$	$(+3.5 \pm 1.5)^l$
Ni(111)	Δd_{12}	-3.1	-2.9	-0.1^m	$(-1.2 \pm 1.2)^l$
Al(100)	Δd_{12}	-10.4	-10.1	-10.4^m	$(-8.6 \pm 0.8)^k$
	Δd_{23}	+4.7	+4.8	$+3.1^m$	$(+5.0 \pm 1.1)^k$
Si(100)	Δd_{12}	-5.1	-	-5.0^h	
	Δd_{23}	0.2	-	-2.0^h	

2.4.5 Comentários

Considerando a simplicidade do método, os resultados apresentados acima não deixam de surpreender. A solução das equações é sempre trivial, pois são equações não-lineares de uma variável apenas. Quando aplicamos a ECT sem permitirmos relaxação, o tempo computacional para o cálculo da energia do sistema cresce linearmente com o número de átomos. Quando permitimos relaxação, usando o método alternativo, o tempo computacional cresce mais rápido que uma reta, mas mais lento que uma parábola. No capítulo 4, entraremos em mais detalhes do tempo computacional e função do número de átomos.

A inclusão de mais termos na equação 2.22 foi recentemente considerada por (Ferrante *et. al.* (2004)). Os autores optaram por acrescentar o segundo termo da equação 2.22 (o termo com gradiente), com o intuito de corrigir o termo de relaxação da ECT, que originalmente foi incluída *ad hoc* e apresentava algumas inconsistências. Aplicando a nova ECT nos sistemas Fe(110) e Fe(111), os autores notaram uma melhora dos resultados quando comparados a métodos *ab initio*. Como mencionado na introdução, manteremos o termo de relaxação tratado pelo método alternativo

neste trabalho, pelo fato desta nova implementação não ter sido ainda testada.

O método trata todos os defeitos com uma metodologia apenas, não sendo necessário usar duas rotinas diferentes para, por exemplo, defeitos de superfície e defeitos de *volume*. Os parâmetros apresentados na tabela 2.2 são universais, e uma vez calculados para um determinado elemento, podem ser usados em qualquer problema que envolve esta espécie atômica. Será necessário recalcular estes parâmetros apenas quando resultados experimentais mais precisos dos parâmetros da tabela 2.1 estiverem disponíveis.

No entanto, a ECT, tal como foi apresentada até aqui, é limitada a apenas uma espécie atômica. Para simularmos a formação de ligas, é necessário que uma extensão do ECT seja feita. Além de análises estruturais, a interação química entre os átomos deve ser considerada. É desta extensão da ECT que trataremos no próximo capítulo.

Capítulo 3

O Método BFS

A interação entre dois átomos de espécies atômicas diferentes não é tratada na ECT, e uma extensão se faz necessária se pretendemos analisar sistema com mais de uma espécie atômica. Um ano depois que a ECT foi apresentada, Bozzolo *et. al.* (1992a) apresentaram um novo método para se calcular a energia de formação de uma liga com muitos componentes, chamado de método BFS(Bozzolo-Ferrante-Smith).

O método BFS é uma extensão da ECT, e se utiliza de todos os conceitos e parâmetros desta. Mesmo no tratamento da interação entre átomos de diferentes espécies atômicas (o que não é considerado na ECT), a influência da ECT é evidente nas equações e na metodologia seguida. É redundante dizer que, para um perfeito entendimento do BFS, a ECT tem que estar muito bem compreendida.

Da mesma forma que na ECT, a energia de formação de uma liga ΔH de N_{at} átomos é calculada somando-se uma contribuição de cada átomo (equação 2.20).

$$\Delta H = \sum_1^{N_{at}} \varepsilon_i \quad (3.1)$$

No entanto, para o cálculo da energia do átomo i em um sólido, atribuiremos a esta energia 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 3.1 pode ser reescrita na forma:

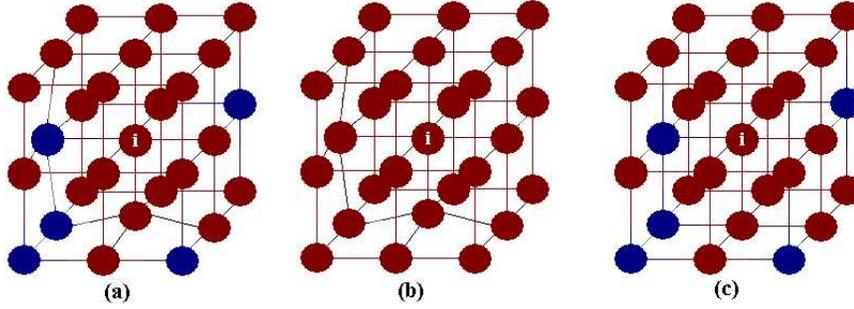


Figura 3.1: A energia do átomo i no cristal (a), denominado de cristal real, é, de acordo com o método BFS, resultado da soma de duas contribuições representadas por dois cristais virtuais (b) e (c), como mostra a equação 3.2. O cristal virtual (b) simula todos os defeitos estruturais do cristal real, mas ignora efeitos químicos, ao considerar que todos os átomos vizinhos ao átomo i são da mesma espécie atômica que ele. O cristal virtual (c) é o cristal real sem os defeitos estruturais, em sua situação de equilíbrio.

$$\Delta H = e_s + ge_q = \sum_1^{N_{at}} [\varepsilon_i^S + g_i \varepsilon_i^Q] . \quad (3.2)$$

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, e será definida na seção 3.3.

Na figura 3.1 representamos a divisão de contribuições das energias de “strain” e química para o 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. Desse 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

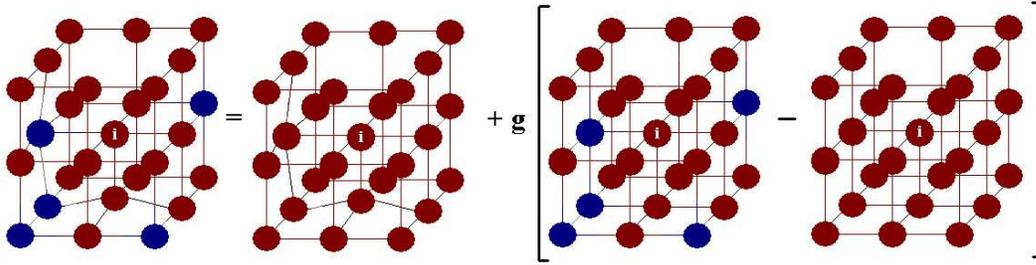


Figura 3.2: O cálculo da energia do átomo i neste cristal é dividido em duas contribuições diferentes, uma química e uma devido a defeitos estruturais, como apresentado na equação 3.3. Devido a ausência de um dos vizinhos no cristal real, precisamos adicionar o termo ε_i^{Q0} , que representa a energia 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.

deste excesso (ou falta) de átomos vizinhos, contribuição esta denominada de energia química de repouso ε_i^{Q0} .

Redefinimos a energia química da seguinte forma:

$$\Delta H = e_s + ge_q = \sum_1^{Nat} [\varepsilon_i^S + g_i(\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q0})], \quad (3.3)$$

A figura 3.2 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 3.2.

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, como veremos a seguir, pela maneira como foi construído o método, a teoria que mais se adequa a esta tarefa é a teoria do cristal equivalente. Nas próximas sessões, o formalismo matemático para o cálculo da energia de “strain” e química será apresentado e a teoria que usaremos no cálculo é a ECT, como foi originalmente apresentado (Bozzolo *et. al.* (1992a)).

3.1 A energia de “strain”

Como mostra a figura 3.2, 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 pela soma de duas contribuições, a volumétrica (eq. 2.32) e a de relaxação (eq. 2.34), de forma que:

$$e_s = \Delta H_v + \Delta H_{rel} = \sum_{i=1}^{Nat} \varepsilon_i^S + \Delta H_{rel} \quad (3.4)$$

Para esquematizar o método, repetiremos aqui as equações necessárias no cálculo da energia de “strain” e_s . No cálculo da contribuição volumétrica, a equação a ser resolvida é a equação 2.29:

$$N_i R_{s,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{s,i}} + M_i (c R_{s,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) c R_{s,i}} = \sum_{j=1}^{N_i + M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij})) r_{ij}}. \quad (3.5)$$

Resolvemos esta equação para $R_{s,i}$, e substituímos seu valor na seguinte equação (referente a equação 2.2):

$$a_{s,i}^* = q \frac{c(R_{s,i} - R_{e,i})}{l}, \quad (3.6)$$

com $a_{e,i} = c R_{e,i}$.

Com o valor parametrizado do parâmetro de rede a_i^* , usamos a Relação Universal da Energia de Ligação (equação 2.14) para obtermos a energia ε_i do átomo i :

$$\varepsilon_i^S = \xi_i [1 - (1 + a_{s,i}^*) e^{a_{s,i}^*}] \quad (3.7)$$

A energia de formação considerando apenas deformações isotrópicas é dada pela equação 2.32, i.e.:

$$\Delta H_v = \sum_1^{Nat} \xi_i [1 - (1 + a_{s,i}^*) e^{a_{s,i}^*}] \quad (3.8)$$

Caso pequenas perturbações na posição dos átomos sejam permitidas, quebrando a isotropia do sistema, temos que adicionar o termo de relaxação dado pela equação 2.34, cuja energia ε_{ij} é dada por:

$$\varepsilon_{ij} = \xi_i \frac{\Theta_{ij}}{L_{ij}} [1 - (1 + a_{ij}^*) e^{-a_{ij}^*}], \quad (3.9)$$

com a_{ij}^* dado pela equação 2.33:

$$a_{ij}^* = q \frac{c(r_{ij} - R_{e,i})}{l} . \quad (3.10)$$

A energia de formação devido a relaxação é dada por (referente a equação 2.34):

$$\Delta H_{rel} = \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_i} \varepsilon_{ij} = \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{j=1}^{N_i} \xi_i [1 - (1 + a_{ij}^*) e^{-a_{ij}^*}] . \quad (3.11)$$

Substituindo as equações 3.8 e 3.11 na equação 3.4, determinamos a energia de formação de um defeito de “strain”.

3.2 A Energia química

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 α e é este parâmetro que será modificado para representar a interação entre átomos de duas espécies atômicas diferentes.

Seja um cristal formado de átomos de tipo atômico A. Dado que o parâmetro de interação elétrica entre os átomos vale α_A , espera-se que este valor mude caso um dos átomos do cristal puro seja substituído por um de tipo B (ver figura 3.3). Chamando de Δ_{BA} a mudança do valor de α_A quando um átomo i de tipo atômico A interage com um átomo B, o novo valor de interação elétrica α_i vale:

$$\alpha_i = \alpha_A + \Delta_{BA} \quad (3.12)$$

Para o caso oposto, trocando B por A (ver figura 3.3), o parâmetro de interação α_i do átomo i de espécie B vale, ao interagir com um átomo A:

$$\alpha_i = \alpha_B + \Delta_{AB} \quad (3.13)$$

Esses dois parâmetros, Δ_{BA} e Δ_{AB} , serão determinados 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}). A definição destas energias e a metodologia usada para o cálculo destes parâmetros estão apresentados no apêndice B desta dissertação. Basta, a partir de agora, considerarmos que estes parâmetros são dados de entrada do meu problema.

Aplicar a ECT tornou-se agora uma tarefa simples. Na energia química, todos os átomos estão em sua posição ideal, e o único termo que precisamos considerar é o termo de volume. Pela equação 2.29, escrevemos que:

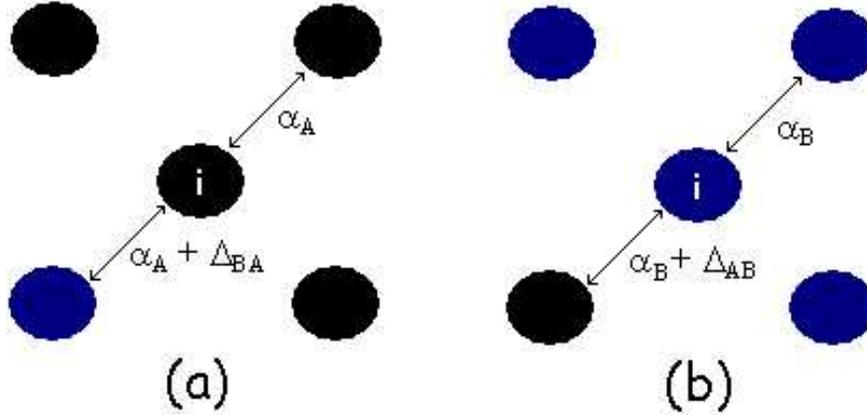


Figura 3.3: A mudança no valor do parâmetro α_i sob a presença de um átomo vizinho de diferente espécie atômica: em (a), mostramos a interação do átomo de tipo A (preto) com um outro da mesma espécie e um de tipo B (cinza); em (b), a situação inversa é mostrada.

$$N_i R_{q,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{q,i}} + M_i (cR_{q,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) cR_{q,i}} = \sum_{j=1}^{N_i + M_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + S(r_{ij})) r_{ij}} , \quad (3.14)$$

com todos os parâmetros mantendo o mesmo significado, com exceção de α_i . Inspirados nas equações 3.12 e 3.13 para o parâmetro α_i , escrevemos a equação fundamental para o cálculo da energia química:

$$N_i R_{q,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{q,i}} + M_i (cR_{q,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) cR_{q,i}} = \sum_{j=1}^{N_i} r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + \Delta_{ji} + S(r_{ij})) r_{ij}} . \quad (3.15)$$

A única coisa que fizemos da equação 3.14 para a 3.15 foi trocar o antigo α_i pelo novo α , escrito como $\alpha_i + \Delta_{ji}$. Para o cristal equivalente (lado esquerdo da equação 3.15), não temos a presença de Δ_{ij} , porque seu significado é ainda o mesmo que na ECT: o cristal equivalente é um cristal puro e perfeito, exceto pelo seu parâmetro de rede comprimido ou expandido.

É importante enfatizar aqui a mudança de significado dos índices i e j . Eles antes indicavam apenas qual átomo estávamos tratando, sendo um número. Agora, entretanto, eles, além de numerar cada átomo, indicam qual é a espécie atômica do átomo em questão. Assim, p_i , por exemplo, é o valor do parâmetro p do átomo de

número i do cristal e que varia com a espécie atômica. O valor de r_{ij} , a distância entre os átomos i e j , independe da espécie atômica, e continua com o mesmo significado de antes. Δ_{ji} é o mesmo que Δ_{BA} , com uma pequena diferença: quando o átomo i é de mesma espécie atômica que j , Δ_{ji} vale zero.

O lado direito da equação 3.15 pode ser expresso de outra forma se lembrarmos que, ao avaliarmos a energia química, o cristal virtual que substitui o cristal real é livre de quaisquer defeitos estruturais. Num cristal binário AB, para o átomo i de espécie atômica X (X=A ou B), podemos definir 4 variáveis que simplificarão a equação 3.15: N_{xx} , que é o número de primeiros vizinhos de mesma espécie atômica que o átomo i ; N_{xy} , que é o número de primeiros vizinhos de espécie atômica diferente da do átomo i ; M_{xx} , o número de segundos vizinhos de mesma espécie atômica que o átomo i , e M_{xy} , o número de segundos vizinhos de espécie atômica diferente da do átomo i . Dessa forma, lembrando que $R_{e,i}$ é a distância entre primeiros vizinhos e $a_{e,i}$ é o parâmetro de rede do cristal puro do átomo i no equilíbrio, reescrevemos a equação 3.15 da seguinte forma:

$$\begin{aligned} N_i R_{q,i}^{p_i} e^{-\alpha_i R_{q,i}} + M_i (c R_{q,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) c R_{q,i}} &= (...) \\ N_{xx} (R_{e,i})^{p_i} e^{-\alpha_i R_{e,i}} + N_{xy} (R_{e,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \Delta_{YX}) R_{e,i}} &+ (...) \\ M_{xx} (a_{e,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i}) a_{e,i}} + M_{xy} (a_{e,i})^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i} + \Delta_{YX}) a_{e,i}} &. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Resolvemos, então, a equação 3.16 para $R_{q,i}$, a distância entre primeiros vizinhos no cristal equivalente. Achado este valor, prosseguimos como na ECT e na equação de “strain”, i.e:

$$a_{q,i}^* = q \frac{c(R_{q,i} - R_{e,i})}{l}. \quad (3.17)$$

Com o valor parametrizado do parâmetro de rede $a_{q,i}^*$, usamos a UBER para obtermos a energia ε_i^Q do átomo i :

$$\varepsilon_i^Q = \xi_i [1 - (1 + a_{q,i}^*) e^{a_{q,i}^*}]. \quad (3.18)$$

Para a energia química de repouso, seguimos exatamente o mesmo procedimento, mas consideramos Δ_{ij} nulo durante todo o processo. Assim:

$$\varepsilon_i^{Q0} = \xi_i [1 - (1 + a_{q0,i}^*) e^{a_{q0,i}^*}], \quad (3.19)$$

com $a_{q0,i}^*$ dado por

$$a_{q0,i}^* = q \frac{c(R_{q0,i} - R_{e,i})}{l}, \quad (3.20)$$

e $R_{q0,i}$ sendo determinado ao resolvermos a equação 3.16 com Δ_{ij} nulo.

Temos, portanto, dois cristais equivalentes de parâmetro de rede $a_{q,i}$ e $a_{q0,i}$ associados ao defeito químico para cada átomo. Com a energia de “strain” e química resolvidas, precisamos agora acoplá-las, definindo a função ”g” da equação 3.3. Na próxima seção, trataremos deste acoplamento.

3.3 A função de acoplamento

Há diversas maneiras de se acoplar a energia de “strain” com a química. Os autores do método BFS (Bozzolo *et. al.* (1998)) optaram por reproduzir o comportamento assintótico da energia química, de acordo com a equação :

$$g_i(a_{s,i}^*) = e^{-a_{s,i}^*}, \quad (3.21)$$

com $a_{s,i}^*$ dado pela equação 3.6.

É importante enfatizar que cada átomo do sólido tem uma função de acoplamento de determinado valor. Esta função varia com a_s^* , o parâmetro de rede parametrizado do cristal equivalente. Isto significa que, para um átomo cujo cristal equivalente ao defeito de “strain” tem parâmetro de rede maior(menor) do que seu cristal ideal, a energia química será menos (mais) eficaz. O parâmetro de rede do cristal equivalente simula a densidade eletrônica do cristal real, o que justifica a função de acoplamento depender dele.

Pela definição da função de acoplamento apresentada acima, a energia química tem um papel essencial em uma compressão ($a_s \ll a_e$), e não afetará em nada um sistema infinitamente expandido ($a_s \gg a_e$). Este comportamento está representado no gráfico 3.4.

O comportamento assintótico da energia química foi reproduzido, mas isto não implica que a equação 3.21 reproduza o comportamento preciso da energia química para quaisquer valores de $a_{s,i}^*$. Como queremos manter a equação 3.21 para a função de acoplamento, temos que discutir as consequências de se fazer esta escolha, o que será feito na próxima seção.

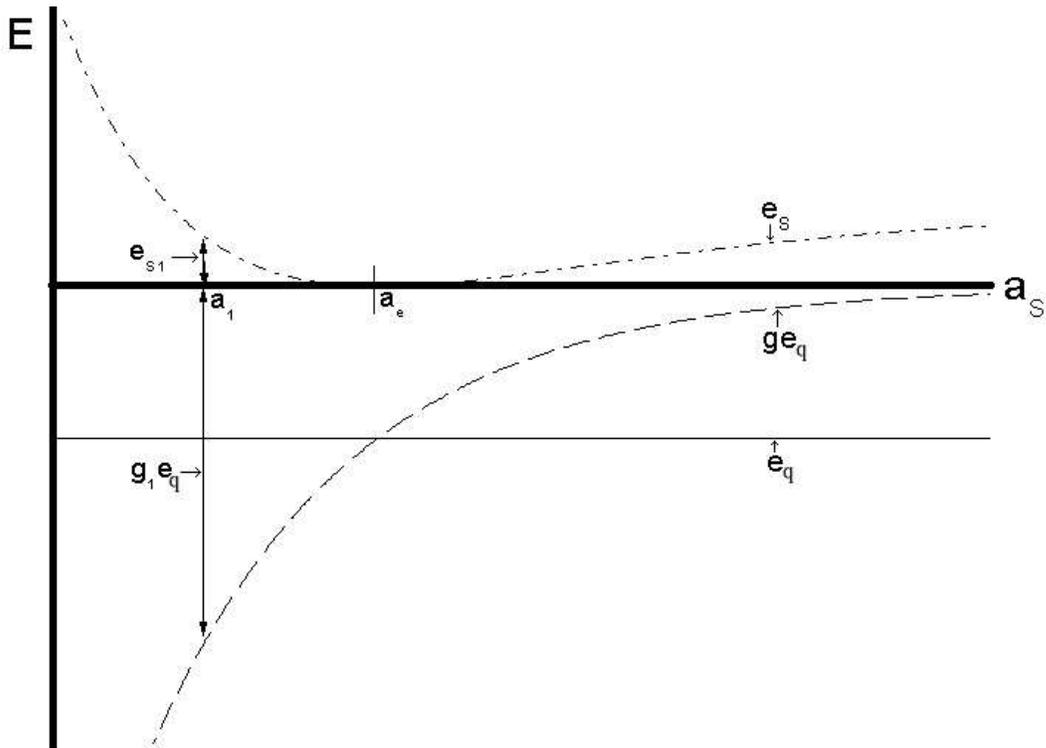


Figura 3.4: O comportamento da energia de “strain” e_s e química e_q em função do parâmetro de rede do cristal equivalente ao defeito de “strain” a_S (solução da equação 3.5): e_s segue o comportamento da UBER, e e_q é uma função constante. A dependência da energia química com a_s está na função de acoplamento definida na equação 3.21: o comportamento de ge_q está representado no gráfico também. Dois pontos são mostrados: $a_s = a_e$, onde $e_s = 0$ e $g = 1$; $a_s = a_1$, onde a contribuição da energia de “strain” e química neste ponto esta representada pelas setas.

3.4 Validação do método BFS

No método BFS, um sistema qualquer é modelado em termos de dois processos virtuais independentes: um relacionado a efeitos estruturais e outro a efeitos químicos. No final, estes dois processos são acoplados, e a maneira como eles são acoplados é o que eventualmente vai determinar a precisão do método.

Na seção anterior, a função de acoplamento foi definida pela equação 3.21, que reproduz a forma assintótica esperada da interação química entre dois átomos. Nenhum parâmetro foi adicionado e uma função simples foi escolhida, de forma a tornar trivial o cálculo do acoplamento (todos os parâmetros usados na equação 3.21 já foram previamente calculados). Mas nada garante que esta maneira simples de definir a função de acoplamento é suficiente para descrever com precisão o processo de formação de ligas.

Para garantirmos a validade do método BFS e para mostrar que a função de acoplamento, como definida pela equação 3.21, é suficiente para garantir a precisão dos nossos resultados, precisamos comparar suas previsões com as de um outro método mais conhecido e cuja a eficiência já seja comprovada.

Neste capítulo, vamos apresentar os resultados de uma comparação entre o método BFS e o "full-potential augmented plane wave method" (FLAPW), um método que efetua cálculos por primeiros princípios e que é muito útil na validação de métodos aproximadamente quânticos (Blaha *et. al.* (1990)). Todos os cálculos foram realizados por Garcés *et. al.* (2005) e iremos seguir as idéias apresentadas neste artigo. Mais detalhes da aplicação do FLAPW e do BFS podem ser encontrados nesta mesma referência.

3.4.1 Formalismo

Para comparar as previsões do método BFS com a do FLAPW, vamos reescrever a equação fundamental 3.3. Consideremos um cristal composto de n diferentes elementos químicos (A, B, C...), e que X é a identidade química de cada elemento. Dessa forma, a energia de formação deste cristal pode ser reescrita como (assim como foi escrita na seção 2.4):

$$\Delta H = E - \sum_X^n E_X^0, \quad (3.22)$$

onde E_X^0 é a energia dos átomos de espécie X no equilíbrio. O somatório é feito sobre todas as espécies atômicas diferentes existentes no cristal.

Como feito nos capítulos 2 e 3, podemos escrever a energia E como a soma de contribuições elementares de cada componente do cristal i . Focalizando apenas em fases ordenadas (uma explicação sobre fases ordenadas pode ser encontrada no apêndice B), podemos atribuir a energia E do cristal duas contribuições. Uma contribuição ligada a Relação Universal da Energia de Ligação de cada átomo i de espécie atômica X $E_{X,i}$, e a outra ligada a energia de mistura de componentes $E_{mistura}$. Desta forma, a equação 3.22 pode ser escrita como:

$$E = \sum_{X,i} E_{X,i} + E_{mistura} . \quad (3.23)$$

Substituindo a equação 3.22 na equação 3.23, temos que

$$\Delta H = \sum_{X,i} (E_{X,i} - E_X^0) + E_{mistura} . \quad (3.24)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 3.24 nada mais é do que a energia de “strain” $\varepsilon_{X,i}^S$ como apresentada na equação 3.3. Dessa forma:

$$\Delta H = \sum_{X,i} \varepsilon_{X,i}^S + E_{mistura} \quad (3.25)$$

Comparando as equações 3.25 e 3.3, e definindo uma variável μ da seguinte forma

$$g_{X,i} \mu_{X,i} = g_i (\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q0}) ,$$

escrevemos finalmente que:

$$\Delta H - \sum_{X,i} (E_{X,i} - E_X^0) = \sum_{X,i} \mu_{X,i} g_{X,i} . \quad (3.26)$$

A equação 3.26 permite uma comparação direta dos métodos BFS e FLAPW: o lado esquerdo é avaliado pelo FLAPW e pelas curvas relacionadas a Relação Universal da Energia de Ligação de cada fase ordenada; o lado direito, que é o termo de interação química, é avaliado pelo BFS, um termo exclusivo do método.

3.4.2 Resultados

A figura 3.5 mostra a comparação entre os dois métodos para 3 sistemas binários e um ternário: na figura 3.5a, temos NiAl na fase B2; na figura 3.5b, temos o sistema UMo na mesma fase B2; na figura 3.5c, o NiCu na fase $L1_0$, e na figura 3.5d, o Ni_2AlTi na fase ($L2_1$).

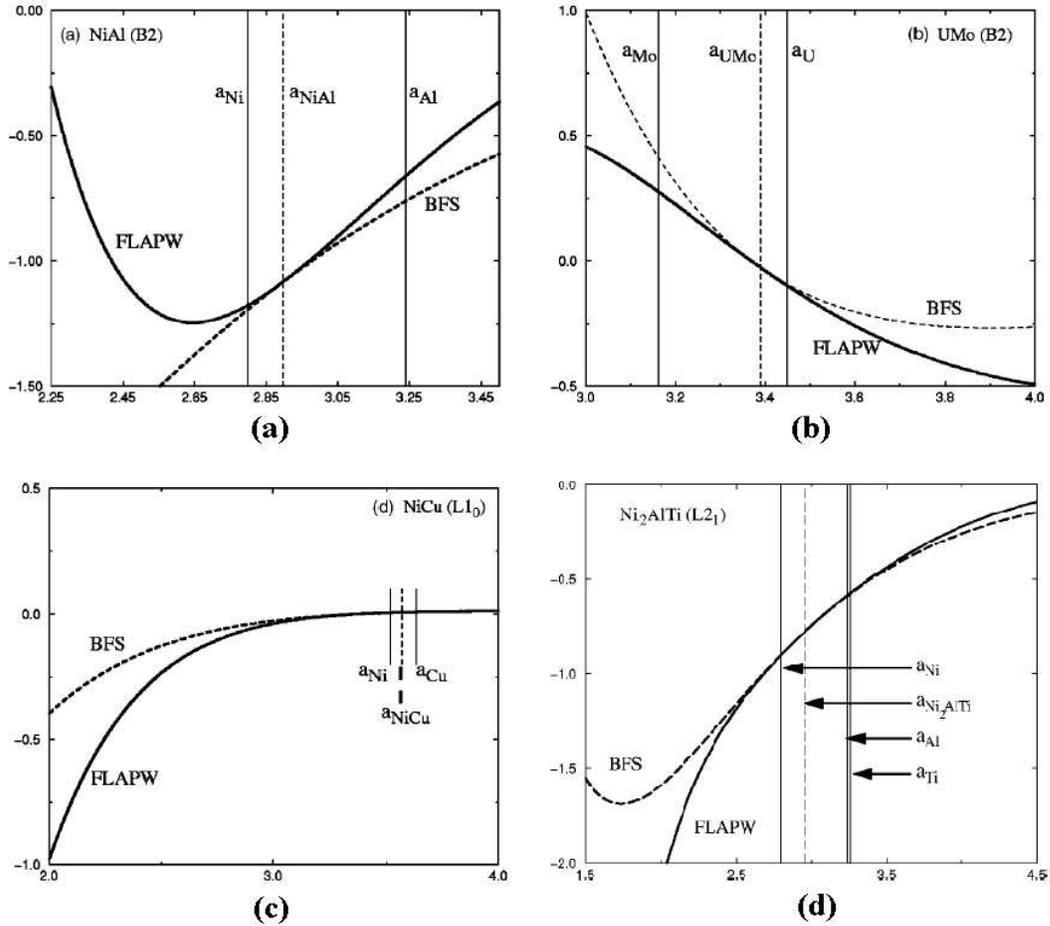


Figura 3.5: Comparação entre os dois lado da equação 3.26 da energia em função do parâmetro de rede. O parâmetro de rede de equilíbrio de cada átomo é evidenciado, junto com o parâmetro de rede de equilíbrio do sistema. O BFS descreve corretamente o comportamento da energia perto do equilíbrio. Resultados retirados do artigo de Schurmans *et. al.* (2005).

Todos os sistemas mostram que o método BFS é sempre válido nas regiões perto do equilíbrio, i.e., em torno do parâmetro de rede de equilíbrio. Além disso, para a figura 3.5d, vemos que mesmo para sistemas ternários, o BFS é igualmente preciso. Um aplicação recente do método BFS em sistemas com até 12 elementos (Abel *et. al.* (2002)) indica que esta precisão continua válida para qualquer número de espécies atômicas.

Devido a boa concordância dos resultados, concluímos que a função de acoplamento, como definida pela equação 3.21, reproduz a interação química com a mesma precisão que o método *ab initio* FLAPW o faz. Além disso, para fases ordenadas e nas regiões perto do equilíbrio, o BFS é tão preciso quanto o FLAPW.

3.5 Correção da energia de “strain”

O método BFS, como apresentado até agora, foi aplicado no estudo de efeitos de superfície e estudo de soluções de diversos sistemas. Na seção 4.1 desta dissertação, apresentaremos alguns resultados da aplicação do BFS em ligas de PdCu, PtCu, AgAu, entre outras. Em todos estes sistemas o BFS descreve bem as propriedades estudadas e nenhuma modificação em sua estrutura foi necessária.

Recentemente, no entanto, uma proposta de correção do método BFS original foi sugerida por Schurmans *et. al.* (2005). Os autores notaram que, quando o BFS é aplicado junto a simulações de Monte Carlo, ocorre que a temperatura de transição de configurações ordenadas para desordenadas é superestimada. Notaram também que estes sistemas apresentavam uma característica em comum, a grande diferença nos parâmetros de rede das espécies atômicas que formavam o cristal. Esta falha sugeriu que o método devesse considerar o tamanho dos átomos. De fato, durante todo o cálculo da energia, o tamanho dos átomos não é levado em conta e não surpreende que o método não reproduza corretamente os resultados experimentais para determinados sistemas.

Para entendermos este erro, basta visualizarmos o que ocorre ao calcularmos a energia de “strain” de um liga com dois átomos de tamanho muito diferente. Ao calcularmos a energia do átomo i , consideramos que todos seus átomos vizinhos são da mesma espécie atômica que ele, o que modifica a região de superposição da função de onda de cada átomo. Este efeito pode ser melhor observado na figura 3.6, onde mostramos como visualizamos o cálculo da energia de “strain” de dois átomos de tamanho muito diferente e as implicações de se substituir um átomo vizinho por outro de tamanho diferente.

Para corrigir este problema, Schurmans *et. al.* (2005) optaram por calcular o

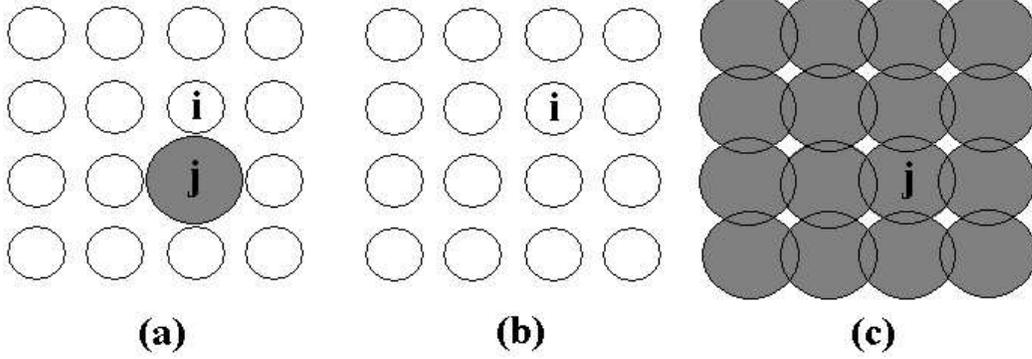


Figura 3.6: No cálculo da energia de “strain” de um átomo i em uma liga bimetálica, o BFS original considera que todos os átomos vizinhos a i são de mesma espécie atômica que ele. Na figura (a), mostramos um cristal bimetálico AB e dois átomos, i (de espécie A, em branco) e j (de espécie B, em preto). A energia de strain do átomo i (na figura (b)), não reproduz a situação real por não considerar a proximidade entre os átomos i e j . Da mesma forma, para a energia de “strain” do átomo j (na figura (c)), vemos uma superposição de j com seus vizinhos, superposição inexistente no cristal real (na figura (a)).

parâmetro α de interação eletrônica levando em conta as espécies atômicas envolvidas semelhantemente ao que foi feito no cálculo da energia química. Desta maneira, definindo o parâmetro de correção como sendo Δ_{ij}^{strain} , a equação para a energia de “strain” 3.5 é substituída por:

$$N_i R_i^{p_i} e^{-\alpha_i R_i} + M_i (cR_i)^{p_i} e^{-(\alpha_i + \frac{1}{\lambda_i})cR_i} = \sum_j r_{ij}^{p_i} e^{-(\alpha_i + \Delta_{i,j}^{strain} + S(r_{ij}))r_{ij}} . \quad (3.27)$$

Para determinar o valor de Δ_{ij}^{strain} , um modelo simples foi proposto. Seja um átomo ideal em sua configuração de equilíbrio, de energia nula. Um átomo k , de mesma espécie atômica que i e vizinho a ele, localiza-se a uma distância R_i de i (o parâmetro de rede do cristal vale cR_i) e contribue com $R_i^{p_i} e^{-\alpha_i R_i}$ para o lado direito da equação 3.5, i.e., o lado que mede o defeito do cristal. Caso a identidade química do vizinho seja trocada, sendo agora j , a energia de “strain” deve mudar devido à variação do tamanho do vizinho j de i . Aproximando o raio de cada átomo pela metade da distância entre primeiros vizinhos em uma liga ideal, os raios atômicos de i e j valerão $\frac{R_i}{2}$ e $\frac{R_j}{2}$, respectivamente. Quando a distância entre i e j é $\frac{R_i + R_j}{2}$, espera-se que a contribuição do vizinho j ao lado direito da equação 3.5 seja a mesma do átomo k , pois no limite de $R_i = R_j$, o valor de Δ_{ji}^{strain} deve ser nulo. Assim:

$$R_i^{p_i} e^{-\alpha_i R_i} = \left(\frac{R_i + R_j}{2} \right)^{p_i} \exp \left[-(\alpha_i + \Delta_{j,i}^{strain}) \frac{R_i + R_j}{2} \right]. \quad (3.28)$$

Todos os parâmetros da equação 3.28 são conhecidos, com exceção do Δ_{ji}^{strain} . Da mesma forma que o parâmetro Δ químico, teremos uma tabela com os valores de Δ_{ji}^{strain} para cada i e j , mas diferentemente do caso químico não é necessário nenhuma medida experimental para determinar estes novos parâmetros.

Com o parâmetro Δ_{ji}^{strain} calculado, devemos recalculá-lo devido a efeitos químicos: como o apêndice B mostra, o parâmetro $\Delta_{i,j}$ varia fortemente com o valor da energia de “strain”. Dessa forma, recalculando os valores de $\Delta_{i,j}$, obtemos os novos $\Delta_{i,j}^{quim.}$, que são os parâmetros de correção da energia química.

Várias mudanças nas previsões do método BFS são observadas ao efetuarmos a correção proposta nesta seção. No artigo de Schurmans *et. al.* (2005), ligas bimetálicas de AuCu, NiPd, NiCu, CuPd, AgAu, entre outras, foram analisadas com o BFS tradicional e com o corrigido. Os resultados apresentaram, de maneira geral, maior concordância com os experimentais, mesmo naqueles casos em que a diferença no tamanho dos átomos é pequena (como na liga de CuNi).

A correção proposta nesta seção foi apresentada recentemente, e apenas nos cálculos do sistema AgCu da seção 4.2 ela foi inserida. Nos resultados da seção 4.1, o BFS original foi usado.

3.6 Considerações finais

Por considerar a energia de um cristal como a soma de pequenas contribuições de cada átomo e por dividir cada contribuição em duas outras, de naturezas diferentes, o método BFS pode ser aplicado a cristais com quaisquer números de átomos e quaisquer número de espécies atômicas. Tratamos sempre das interações de um átomo com um vizinho e, depois, somamos a contribuição de cada vizinho.

Para tratarmos cristais ternários ABC, por exemplo, precisamos de calcular os 6 parâmetros Δ de correção da interação eletrônica α : $\Delta_{BA}^{quim.}$, $\Delta_{AB}^{quim.}$, $\Delta_{CA}^{quim.}$, $\Delta_{AC}^{quim.}$, $\Delta_{CB}^{quim.}$ e $\Delta_{BC}^{quim.}$. Para isso, precisamos dos 6 valores correspondentes as energias de solução no limite de diluição, como está explicado no apêndice B deste trabalho.

No próximo capítulo, mostraremos diversos sistemas que o BFS pode ser aplicado, estudando e analisando os resultados que o método nos fornece.

Capítulo 4

Resultados

O método BFS já foi aplicado em diversos sistemas, desde ligas bimetálicas a ligas com até 12 componentes. Como dito na seção 3.4, é de se esperar que o BFS seja igualmente preciso independente do número de elementos envolvidos e também que trate efeitos de superfície com a mesma precisão que efeitos de volume (por se basear na Relação Universal da Energia de Ligação).

Neste capítulo, vamos apresentar diversas aplicações do método BFS, existentes na literatura e realizadas por nós. 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 3.5 e 3.15 foi o método de Brent(Press *et. al.* (1992)), por ter se mostrado rápido e preciso no cálculo da raiz destas equações.

Na próxima seção, testaremos nosso programa comparando os resultados obtidos por nós com aqueles da literatura que aplicaram também o BFS. Após mostrarmos que nosso programa está correto, estudaremos na seção 4.2 um sistema pouco explorado, as nanopartículas de prata e cobre(AgCu).

4.1 Testes

Diversos artigos já foram publicados sobre o método BFS aplicado aos mais diversos sistemas (Bozzolo *et. al.* (1998), Schurmans *et. al.* (2005), Bozzolo *et. al.*

(1992a), Bozzolo *et. al.* (1992c), Bozzolo *et. al.* (1992b), Légaré (1998), Gargano *et. al.* (2003), Funk (2006), Demarco *et. al.* (2003), Canzian *et. al.* (2003), Bozzolo (2001)). No entanto, na maioria dos sistemas, o estudo envolve simulações com um tratamento estatístico dos resultados. Como nosso objetivo nesta seção é testar a precisão do nosso código, escolhemos apenas alguns artigos simples onde um tratamento detalhado e preciso foi feito.

Estudamos, inicialmente, sistemas binários onde uma espécie atômica (denominada impureza) é depositada sobre a superfície de um cristal composto de átomos de diferente espécie (denominada substrato). Para simplificarmos o problema, iremos considerar que as impurezas irão se situar no mesmo sítio que os átomos do substrato ocupariam na ausência delas, desconsiderando efeitos de relaxação. Dessa forma, para cada concentração de átomos depositados, estudaremos todas as diferentes configurações existentes, montando um catálogo de configurações *versus* energia. Com este catálogo feito, teremos informações de qual configuração é mais estável (a de menor energia), das quais são possíveis mas menos prováveis (energia pouco maior que a mínima) e aquelas que são altamente improváveis (de alta energia).

Começamos com a deposição de paládio e platina sobre uma superfícies de cobre de índices de Miller 100(PdCu(100) e PtCu(100)). Escolhemos estes dois sistemas por encontrarmos, no artigo de Demarco *et. al.* (2003), resultados detalhados da deposição de átomo por átomo de paládio e platina, além de valores da energia de “strain”, química e função de acoplamento de cada átomo do cristal.

Nossa comparação começa com a deposição de apenas um átomo de paládio / platina sobre o cristal de cobre. Representamos, na figura 4.1, 6 diferentes posições para o átomo depositado: na figura 4.1a, vemos o átomo de espécie X (X=Pd,Pt) na camada externa *O*; na figura 4.1b, o átomo X está na superfície *S*, sendo primeiro vizinho do átomo de cobre em *O*; na figura 4.1c, X está na camada *S* e não tem vizinhos na camada *O*; na figura 4.1d(4.1e), X se localiza na primeira camada abaixo da superfície *1b*, com(sem) um segundo vizinho na camada *O*; na figura 4.1f, X está na segunda camada abaixo da superfície.

Na tabela 4.1, mostramos os resultados apresentados por Demarco *et. al.* (2003) e pelo nosso programa para a energia de cada configuração representada na figura 4.1. Subtraímos de todos estes valores a energia da configuração (b), a configuração de menor energia. Notemos que os valores da literatura apresentados na figura 3 do artigo de Demarco *et. al.* (2003) estão com a escala errada, escala que pode ser corrigida com os valores da energia de átomo por átomo apresentados na tabela 2 deste mesmo artigo. Nossos resultados estão dentro de uma margem de erro de $\pm 0.01eV$, mostrando que nosso programa está apresentando resultados corretos. A diferença encontrada pode estar relacionada a problemas de arredondamento, e

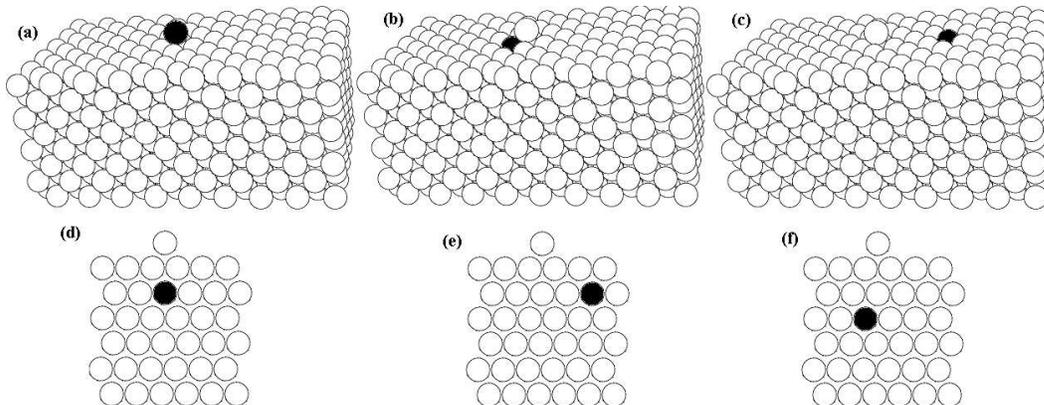


Figura 4.1: Um átomo X ($X=\text{Pd}$ ou $X=\text{Pt}$, em preto) sobre um cristal de cobre $\text{Cu}(100)$ (em branco). 6 posições para o átomo X são mostradas: em (a), ele está na camada externa, na configuração $\text{Pd}(\text{O})$; em (b), ele está na superfície, primeiro vizinho do átomo $\text{Cu}(\text{O})$, na configuração $\text{Pd}(\text{S})\text{Cu}_1(\text{O})$; em (c), está ainda na superfície, mas não é vizinho do átomo $\text{Cu}(\text{O})$, na configuração $\text{Pd}(\text{S})\text{Cu}_f(\text{O})$; em (d), ele está na segunda camada e é segundo vizinho do átomo $\text{Cu}(\text{O})$, na configuração $\text{Pd}(\text{1b})\text{Cu}_2(\text{O})$; em (e) ele está na segunda camada, distante do átomo $\text{Cu}(\text{O})$, na configuração $\text{Pd}(\text{1b})\text{Cu}_f(\text{O})$; em (f), ele está, no contexto do BFS, completamente inserido dentro do cristal (estamos considerando apenas interações até segundos vizinhos), na configuração $\text{Pd}(\text{2b})\text{Cu}(\text{O})$. Nas figuras (d), (e) e (f), vemos um corte do cristal de cobre.

cálculos mais precisos são necessários para que possamos tirar alguma conclusão.

Os resultados mostram que, tanto para o paládio quanto para a platina, a configuração de menor energia é a substitucional, com o átomo de cobre ejetado permanecendo como primeiro vizinho do átomo X. Aumentando a concentração de X para 3 átomos depositados, mostramos na figura 4.2 algumas configurações possíveis para esta concentração. Os casos onde os átomos depositados não se encontram em sítios substitucionais não são mostrados, por apresentarem energias consideravelmente maiores, como sugerem os resultados da tabela 4.1.

Para cada configuração mostrada na figura 4.2, mostramos o valor da energia calculada por Demarco *et. al.* (2003) e por nós na tabela 4.2. Novamente, subtraímos de todos os valores o valor da configuração de menor energia. Como para 3 átomos depositados os resultados apresentados por Demarco *et. al.* (2003) são mostrados com maior precisão (3 casas decimais), podemos observar que nosso programa reproduz corretamente os resultados da literatura até esta terceira casa decimal, dentro de uma margem de erro de $\pm 0.005\text{eV}$.

Como pode ser observado, o crescimento do paládio e da platina é ainda substitucional, mas a disposição dos átomos depositados na superfície é diferente. A

Tabela 4.1: Comparação dos valores de nosso programa(NP) para a energia ΔE ($\Delta E = E_{(conf.)} - E_{(b)}$) em elétrons-Volt das figuras 4.1a-4.1f com os da Referência Demarco *et. al.* (2003)(Ref.) para 1 paládio / platina sobre a superfície (100) de cobre limpa: o valor mínimo da energia ocorre para a configuração (b), e consideramos o valor da energia zero nesta configuração. Um pequeno desvio em alguns valores pode ser notado, mas ele equivale a menos que 1% da energia total, e está associado a problemas de arredondamento.

Figura	Configuração	$\Delta E(X=Pd)$	$\Delta E(X=Pd)$	$\Delta E(X=Pt)$	$\Delta E(X=Pt)$
		Ref.	NP	Ref.	NP
(a)	X(O)	0.64	0.64	1.35	1.34
(b)	$X(S)Cu_1(O)$	0.00	0.00	0.00	0.00
(c)	$X(S)Cu_f(O)$	0.11	0.11	0.11	0.11
(d)	$X(1b)Cu_2(O)$	0.17	0.16	0.35	0.35
(e)	$X(1b)Cu_f(O)$	0.18	0.17	0.36	0.36
(f)	X(2b)Cu(O)	0.22	0.22	0.41	0.41

diferença na disposição dos átomos será responsável pelas maiores diferenças observadas no crescimento de maiores concentrações de Pd e Pt sobre Cu(100) (Demarco *et. al.* (2003)): a platina forma um padrão $p2 \times 2$ e o paládio um padrão $c2 \times 2$.

Tabela 4.2: Tabela com as energias (em eV) correspondente a cada configuração da figura 4.2. Comparamos novamente nossos resultados (NP) com os da referência Demarco *et. al.* (2003) (Ref.), para X=Pd e X=Pt.

Configuração	$\Delta E(X=Pd)$	$\Delta E(X=Pd)$	$\Delta E(X=Pt)$	$\Delta E(X=Pt)$
	Ref.	NP	Ref.	NP
(a)	0.007	0.007	0.000	0.000
(b)	0.004	0.004	0.054	0.053
(c)	0.007	0.008	0.001	0.001
(d)	0.000	0.000	0.107	0.105
(e)	0.124	0.123	0.368	0.364
(f)	0.090	0.089	0.197	0.195

Nosso programa, até agora, apresentou resultados quase idênticos aos encontrados na literatura. A justificativa para as pequenas diferenças em alguns casos pode se encontrar na precisão dos cálculos numéricos. Dependendo do método utilizado para calcular a raiz das equações não-lineares 3.5 e 3.15, podemos encontrar pequenas variações nos valores finais. De fato, usando o mesmo método numérico (no nosso caso, o método de Brent), o resultado final pode sofrer pequenos desvios (da ordem de meV) caso o intervalo em que procuramos as raízes das equações 3.5 e

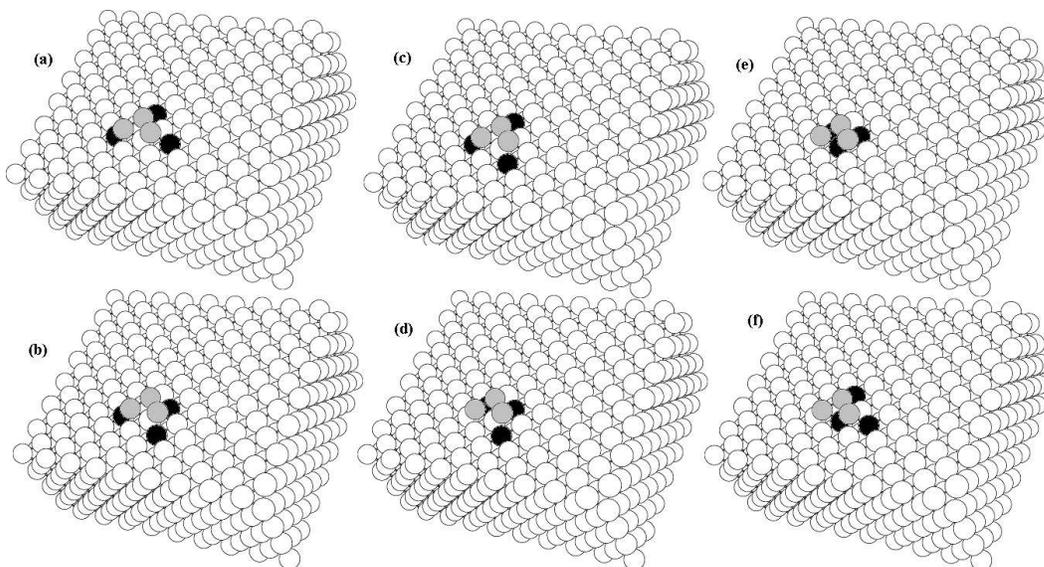


Figura 4.2: 6 configurações diferentes para a deposição de 3 átomos X (em preto) sobre o Cu(100): os 3 átomos de cobre na camada externa estão em cinza.

3.16 seja modificado. Portanto, achamos que são razoáveis os desvios da ordem de meV em relação aos resultados da literatura.

Para concentrações maiores de Pd e Pt, criar um catálogo com as possíveis configurações se torna muito trabalhoso. Figuras mostrando o comportamento dos átomos depositados podem ser encontradas na referência Demarco *et. al.* (2003). Basta sabermos aqui que todos os cálculos desta referência foram reproduzidos, e que nenhum resultado divergiu mais que $\pm 0.005 eV$. Isso mostra que nosso programa reproduziu adequadamente a metodologia do BFS.

Um outro exemplo analisado foi o sistema PdCu(111), apresentado no artigo de Canzian *et. al.* (2003). Começamos calculando a energia de um átomo de cobre quando a superfície está limpa, sem impurezas e sem átomos na camada externa. Todos os átomos da superfície tem a mesma energia, e este valor pode ser diretamente comparado com uma medida experimental (como feito na tabela 2.3). Mostramos na tabela 4.3 o resultado do nosso programa para energia deste átomo de cobre. O resultado encontrado na referência Canzian *et. al.* (2003) é exatamente o mesmo, não sendo necessário mostrá-lo.

Para a deposição de apenas um átomo de paládio sobre o Cu(111), mostramos duas configurações para o átomo de paládio na figura 4.3. Na figura 4.3a, temos a configuração Pd(O), e na figura 4.3b, a $Pd(S)Cu_1(O)$. Nestas mesmas duas figuras,

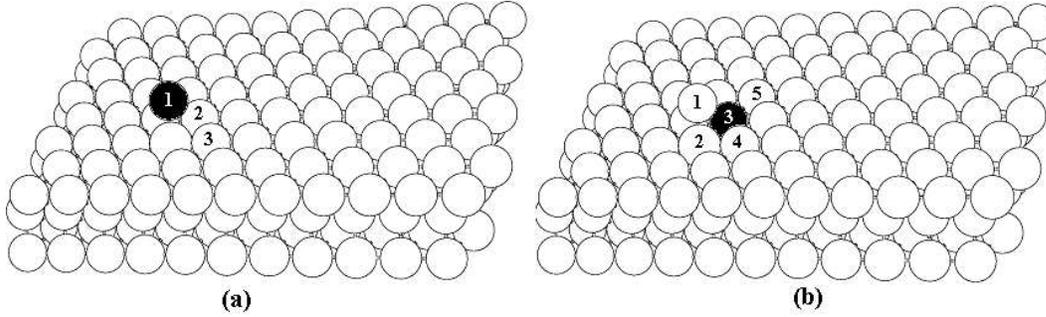


Figura 4.3: Um átomo de paládio (em preto) em duas configurações diferentes na face (111) de um cristal perfeito de cobre (em branco). Em cada configuração, os números indicam a energia de cada átomo pela tabela 4.3.

numeramos alguns átomos vizinhos a impureza, e mostramos na tabela 4.3 a energia de “strain”, o valor da função de acoplamento, a energia química e a total de cada um deles calculada pelo nosso programa. Os resultados encontrados na referência Canzian *et. al.* (2003) para esses valores são exatamente os mesmos que os nossos.

Tabela 4.3: Valores das energias de “strain”, química e total (em eV) e da função de acoplamento para diversos átomos em 3 configurações diferentes. Na primeira, temos uma superfície limpa, sem impurezas, e a energia de cada átomo é mostrada. Nas duas configurações restantes, fazemos referência a figura 4.3, onde mostramos o número de cada átomo. Todos valores da literatura são idênticos aos nossos até a quarta casa decimal.

Figura	Átomo	ε_i^S	g_i	$\varepsilon_i^Q - \varepsilon_i^{Q0}$	ε_i^T
Superfície Limpa	-	0.64392	0.45848	0	0.64392
(a)	1	2.88664	0.07426	-0.13135	2.87688
	2	0.34667	0.58934	-0.03648	0.32517
	3	0.64295	0.45884	-0.00019	0.64286
(b)	1	2.62482	0.06772	-0.04195	2.62198
	2	0.34667	0.58934	-0.03648	0.32517
	3	0.07614	0.80996	-0.32343	-0.18582
	4	0.64295	0.45884	-0.04224	0.62357
	5	0.64392	0.45848	-0.04222	0.62455

Novamente, nossos resultados se mostraram excelentes, e desta vez sem desvios. Todos os cálculos do artigo de Canzian *et. al.* (2003) foram reproduzidos, e nenhum resultado divergiu mais de $\pm 0.0001 eV$, o que sugere que nosso programa está reproduzindo de maneira esperada as energias de formação de defeitos em superfícies com

quaisquer índices de Miller (a metodologia para qualquer índice é sempre a mesma).

Nosso programa parece reproduzir corretamente efeitos de superfície. Para testarmos agora sua eficiência em defeitos de volume, vamos estudar a variação da energia de soluções sólidas binárias em função da concentração de cada elemento. O método BFS permite uma análise simples e rápida desta curva.

Seguindo a aproximação tetraédrica na teoria de Connolly-Williams (detalhes desta teoria no apêndice B), podemos determinar a curva *energia x concentração* de uma solução AB simplesmente determinando a energia $\Delta E_m(r)$ de 5 estruturas ordenadas fundamentais desta solução, para $m=0,1\dots4$. Seguindo a teoria de Connolly-Williams (Connolly *et. al.* (1983)), uma vez calculada a energia destas estruturas, temos que a energia de formação ΔE_D da solução A_xB_{1-x} de parâmetro de rede a é dada por:

$$\Delta E_D(a, x) = \sum_{m=0}^{m=4} \binom{4}{m} x^m (1-x)^{(4-m)} \Delta E_m(a) . \quad (4.1)$$

Variando o valor do parâmetro de rede a , chegamos a um mínimo de $\Delta E_D(a, x)$ (quando $a=a_{ot}$) para cada concentração. Este mínimo é a energia de formação da solução A_xB_{1-x} , e vale ΔH (onde $\Delta E_D(a_{ot}, x) = \Delta H$). A curva ΔH versus x é determinada então para esta solução.

No gráfico da figura 4.4(a), mostramos nosso cálculo desta curva para 3 soluções binárias, AgCu, PdNi e AgAu. No gráfico da figura 4.4(b) mostramos as mesmas 3 curvas obtidas por Bozzolo *et. al.* (1992a). Uma análise detalhada dos dois gráficos indicam que os valores diferem de menos de 1%.

Focalizando na solução de AgAu, podemos mostrar também a variação do parâmetro de rede ideal (que minimiza a energia $\Delta E_D(a, x)$ da equação 4.1) em função da concentração. Mostramos no gráfico da figura 4.5 nosso cálculo bem como o cálculo realizado por Bozzolo *et. al.* (1992a). Como pode ser observado, um desvio mais significativo ocorreu entre nossas previsões e as da referência Bozzolo *et. al.* (1992a), mas este desvio está na faixa de $\pm 0.001 \text{ \AA}$, um valor muito pequeno.

Três diferentes casos envolvendo efeitos de superfície e de volume foram estudados, sendo possível uma comparação completa entre os resultados fornecidos pelo nosso programa e os da literatura. Outros sistemas também foram estudados, como o PdCu(110), AuNi(110) e AuCu(100) (detalhes destes sistemas podem ser encontrados no livro de Bozzolo (2001)), e obtivemos igualmente sucesso na reprodução dos resultados.

Uma vez verificado o funcionamento correto de nosso programa BFS, iniciamos o estudo de nanopartículas de AgCu. Estas nanopartículas já foram estudadas por

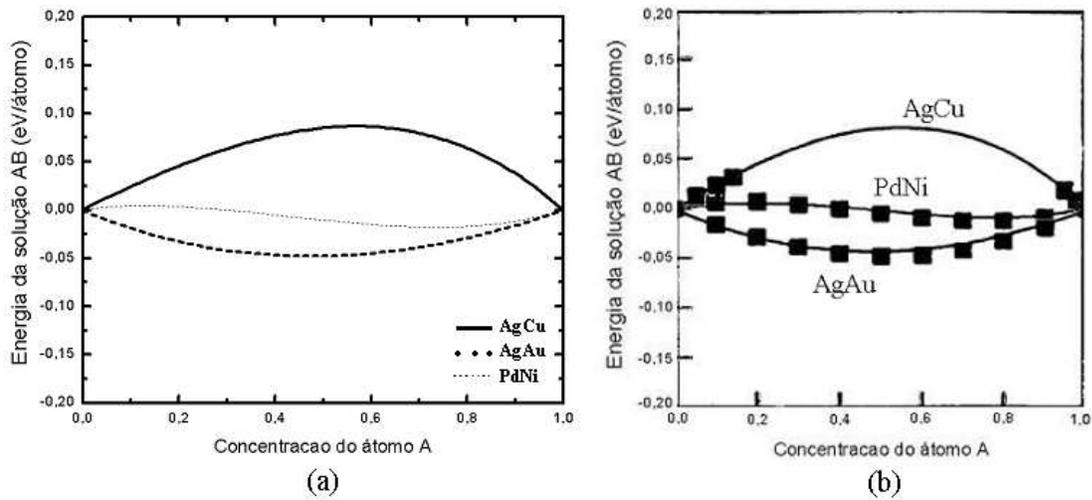


Figura 4.4: Gráfico *Energia/átomo versus concentração* para 3 soluções binárias diferentes. Na figura (a), temos o resultado de nosso programa, e na (b), resultados feitos por Bozzolo *et. al.* (1992a). Os quadrados no gráfico (b) representam medidas experimentais (mais detalhes destas medidas podem ser encontradas no próprio artigo).

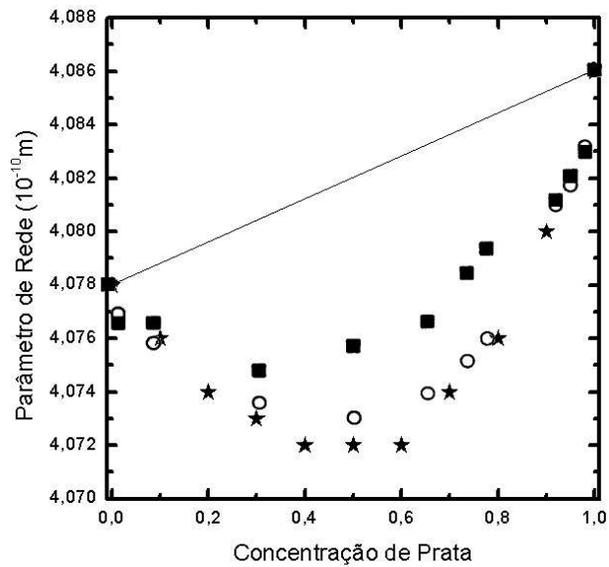


Figura 4.5: Parâmetro de rede ideal em função da concentração para a solução de AgAu. Nossos resultados, os da referência Bozzolo *et. al.* (1992a) e os experimentais (Pearson (1967)) estão desenhados como estrela, circunferência e quadrado, respectivamente. A linha representa a lei de Vegard (Vegard (1921)).

métodos teóricos como o DFT e o EAM, mas nunca pelo BFS.

4.2 Nanopartículas de AgCu

Nanopartículas tem despertado muito interesse da comunidade científica nos tempos atuais. Suas propriedades variam muito das dos cristais macroscópicos, por terem uma razão *área de superfície por volume* muito grande. Espera-se que propriedades como parâmetro de rede de equilíbrio e temperatura de transição de fases mudem significativamente a medida que a partícula se aproxima do regime nanométrico (Baletto *et. al.* (2005)).

No regime macroscópico, cristais bimetálicos já apresentam propriedades muito diferentes com relação aos cristais puros de cada um dos dois constituintes (Rossi *et. al.* (2004)). Ao tratarmos nanopartículas bimetálicas, esperamos que não só a combinação química nos dê resultados muito interessantes, mas que o fator tamanho da partícula nos proporcione um sistema ímpar, com propriedades completamente diferentes e que devem ser cuidadosamente analisadas.

Nanopartículas de prata e cobre (AgCu) já foram analisadas por muitos métodos teóricos, mas análises experimentais deste sistema não são de conhecimento do autor desta dissertação. Num artigo sobre nanopartículas de AgCu e AgNi, Rossi *et. al.* (2004) efetuaram simulações usando algoritmo genético e cálculos DFT. Concluíram que existe uma família de nanopartículas de AgCu que formam estruturas estáveis onde uma monocamada de Ag envolve um núcleo composto apenas de átomos de cobre. Estudaram icosaedros com poucos átomos (entre 20 e 50), e também fizeram análises do momento magnético e da temperatura de fusão destas partículas.

Um outro trabalho de nosso interesse sobre este sistema foi feito por Baletto *et. al.* (2002). Os autores deste trabalho realizaram simulações de dinâmica molecular para nanopartículas de AgCu e AgPd em duas geometrias (icosaedro com 147 átomos e um octaedro truncado e 201 átomos), para algumas temperaturas entre 300K e 600K. Concluíram, para o caso AgCu, que a prata fica toda na superfície formando quase uma monocamada perfeita, e que o icosaedro é mais estável que o octaedro para este tamanho.

Usando o método BFS, vamos mostrar nesta seção algumas das previsões deste método para estas nanopartículas de AgCu. Como queremos estudar casos com 50 até 15000 átomos, com as mais diversas concentrações de cada elemento, não podemos confiar na construção de catálogos com diferentes configurações, como feito na seção 4.1. Vamos seguir outra metodologia para descobirmos as configurações energeticamente favoráveis. Nesta simulação, seguimos a metodologia apresentada

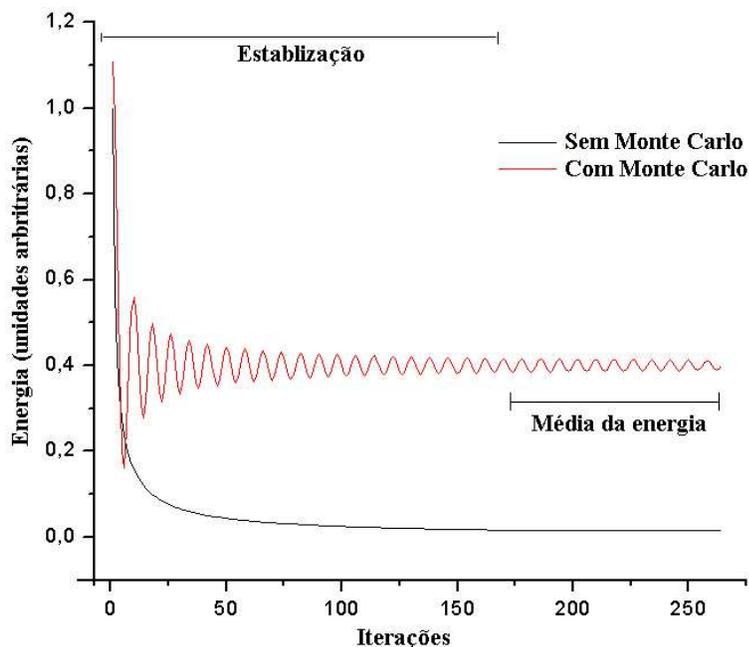


Figura 4.6: Ilustramos, neste exemplo arbitrário, a maneira que calculamos a energia de um sistema quando este chega em sua configuração de equilíbrio. Para simulações sem Monte Carlo, chegamos a um valor mínimo. Ao incluímos Monte Carlo, quando a energia atinge um valor médio estável, fazemos uma média da energia nas últimas iterações. O número de iterações envolvidos nesta média varia de 100 a 1000000, dependendo do tamanho do sistema analisado.

na figura 4.7. Começamos com uma configuração inicial arbitrária, e em uma iteração trocamos a identidade química de dois átomos primeiros vizinhos um do outro. Dependendo da temperatura e do ganho/perda de energia neste processo, aceitamos ou não esta troca, de acordo com o critério de Monte Carlo (como será explicado no próximo parágrafo). Diversas iterações são permitidas ao sistema, até que uma configuração de equilíbrio seja atingida. A configuração de equilíbrio é atingida quando o valor da energia se estabilizar ou variar suavemente de um valor médio. No gráfico 4.6, mostramos um exemplo de como a energia varia com o número de iterações, e como escolhemos a região em que calculamos a energia daquela configuração final.

O processo de procura da configuração de equilíbrio é repetido pelo menos 5 vezes, e no final uma média dos valores da energia obtidos em cada configuração é feita. Obtemos assim o valor da energia para uma determinada configuração de equilíbrio, que descreve uma nanopartícula de determinada concentração e distribuição de átomos, a uma certa temperatura e parâmetro de rede. Repetimos esta

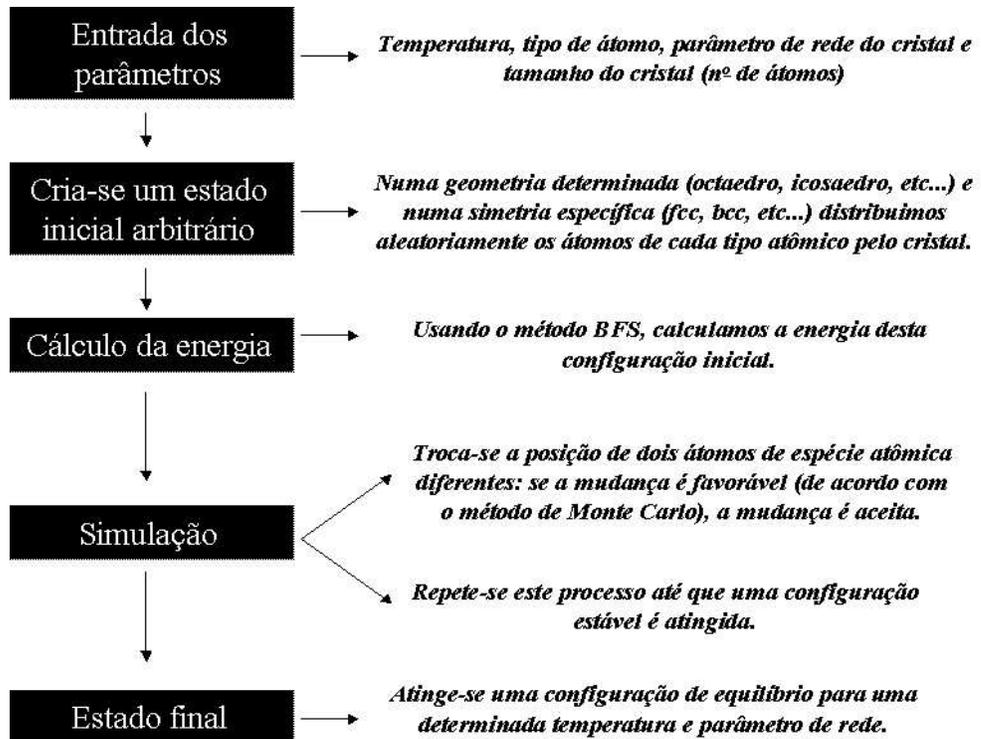


Figura 4.7: Esquema da rotina usada para estudar as nanopartículas de AgCu.

simulação para diferentes temperaturas, concentrações e parâmetros de rede.

Para a inclusão da temperatura, incluímos o método de Monte Carlo (Canzian *et al.* (2003)). Neste método, toda mudança no sistema que provoque uma diminuição na energia é prontamente aceita, mas uma mudança que aumente a energia é aceita com uma probabilidade que depende da temperatura T , através da fórmula $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ (ΔE é a variação na energia e k a constante de Boltzmann). Assim, uma mudança que aumente muito a energia do sistema, terá uma probabilidade alta de ocorrer apenas para temperaturas muito altas.

Além da simulação a uma determinada temperatura, temos uma simulação especial, em busca do *Estado Fundamental* do sistema. Esta busca é realizada permitindo que a troca de átomos em cada interação seja feita entre quaisquer átomos do cristal, não só entre primeiros vizinhos. Além disso, ela é realizada diversas vezes, em diversas temperaturas diferentes. Desta forma, chegamos o mais próximo possível da configuração de menor energia do sistema. Nosso interesse neste tipo de resultado está em comparar uma configuração atingida a uma temperatura qualquer com a

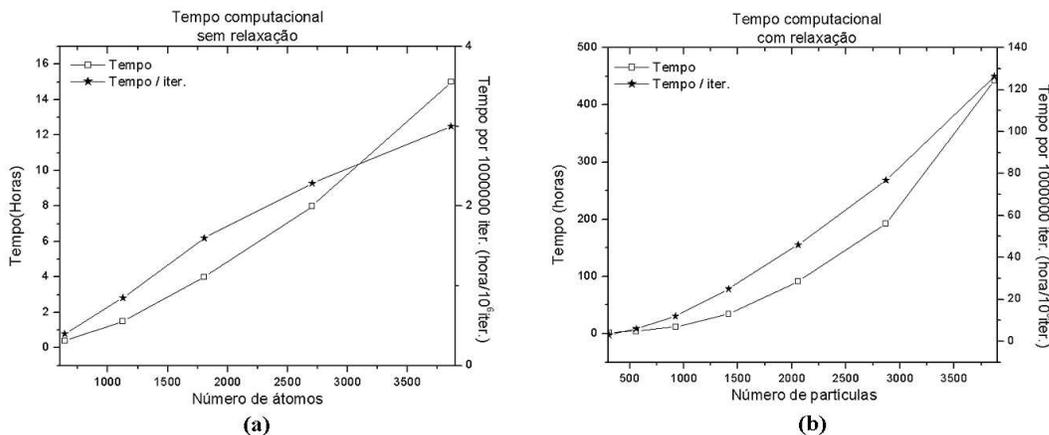


Figura 4.8: Tempo e tempo por iteração em função do número de átomos sem e com relaxação. A relaxação é responsável por um grande acréscimo no tempo computacional.

configuração do *Estado Fundamental*, que supostamente é a menos energética, mais próxima do mínimo global.

O tempo computacional gasto numa simulação varia com o número de iterações permitidos ao sistema. O número de iterações necessário para um sistema atingir uma configuração de equilíbrio depende da concentração de cada espécie atômica. Mostramos, no gráfico da figura 4.8a, o tempo médio necessário para atingir a configuração de equilíbrio em função do número de átomos do sistema, bem como o tempo por iteração gasto. Observamos que o tempo por iteração varia linearmente (aproximadamente) com o número de átomos, como era de se esperar se levarmos em conta que em cada iteração calculamos a energia de $2(N+M)$ átomos, independente do tamanho do sistema. Já o tempo total não cresce linearmente, pois o número de iterações deve crescer mais rapidamente que o número de átomos do sistema. No gráfico da figura 4.8b, repetimos a análise feita no gráfico da figura 4.8a, com o diferencial de que incluímos o termo de relaxação (eq. 3.9) no processo. Observamos que a relaxação é responsável por um grande acréscimo no tempo computacional, e que o gráfico tempo por iteração não é mais linear.

Os parâmetros de entrada da prata e do cobre podem ser encontrados no artigo de Schurmans *et. al.* (2005), e são apresentados na tabela 4.4. Como o parâmetro de rede dos dois elementos é muito diferente ($\frac{a_{Ag}-a_{Cu}}{a_{Cu}} \approx 13\%$), usamos a correção proposta na seção 3.5.

Ao construirmos as nanopartículas bimetálicas de AgCu, podemos optar por uma geometria qualquer. Escolhemos 2 geometrias, o octaedro e o icosaedro, por

Tabela 4.4: Parâmetros de entrada para a prata e o cobre, retirados do artigo de Schurmans *et. al.* (2005).

Elemento	ξ (eV)	a_e (\AA)	α (\AA^{-1})	p	l (m)	λ (m)
Ag	2.96	4.086	3.337	8	0.265	0.756
Cu	3.5	3.615	2.935	6	0.272	0.765
$\Delta_{AgCu}^{quim.} = 0.01264$			$\Delta_{AgCu}^{strain} = -0.04043$			
$\Delta_{CuAg}^{quim.} = 0.05079$			$\Delta_{CuAg}^{strain} = 0.02967$			

geralmente serem as menos energéticas: para nanopartículas com poucos átomos, o icosaedro é menos energético, sendo mais provável de ser encontrado; para um número grande, o octaedro é mais provável (Baletto *et. al.* (2005)). Nas próximas duas sub-seções, descreveremos cada geometria e as analisaremos com o BFS.

4.2.1 O Octaedro

O octaedro é uma figura geométrica formada por duas pirâmides que dividem a mesma base. Podem ser cortados de forma a possuir 8 faces (111), as faces mais energeticamente favoráveis (Baletto *et. al.* (2005)) para a maioria dos materiais. Eles possuem simetria *fcc* e tamanho N_{oct} , que indica o número máximo de camadas de uma ponta a outra. Como a presença de pontas não é normalmente desejado em uma nanopartícula, truncamos o octaedro retirando N_t camadas da cada ponta, formando um octaedro truncado $N_{oct}-N_t$. No truncamento, exibimos 6 faces (100), além das 8 faces (111), e uma análise de quantas camadas devem ser retiradas para tornar o octaedro menos energético possível deve ser feita para cada sistema.

Usaremos, em nossa simulação, um octaedro truncado na segunda camada (Oct $N_{oct}-2$). Truncamos duas camadas apenas porque para $10 < N_{oct} < 16$ ($1000 < N_{at} < 3000$) os octaedros $N_{oct}-2$ de cobre e prata são os menos energéticos (calculamos a energia da configuração de equilíbrio para três concentrações diferentes, $X_{Ag}=0, 0,5$ e 1), e é este intervalo que mais nos interessa. Na figura 4.9, mostramos um octaedro Oct12-2 com 1126 átomos, a primeira nanopartícula a ser analisada. É um sistema pequeno, se considerarmos que o BFS lida facilmente com até 2000 átomos. Mas como desejamos efetuar cálculos detalhados, envolvendo também relaxação, é um bom ponto de partida.

Começando com um octaedro puro de cobre, calculamos sua energia de formação (que é muito maior que zero devido ao efeito de superfície) e variamos o parâmetro

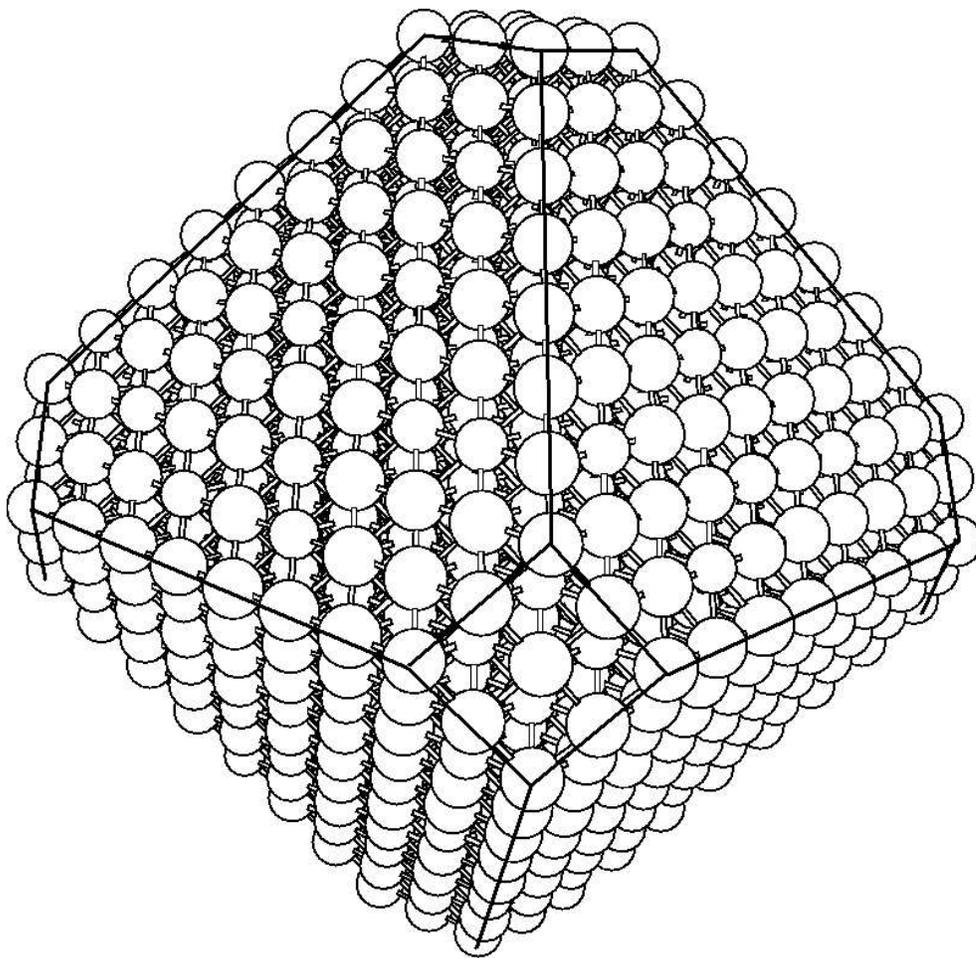


Figura 4.9: Um Oct12-2 com 1126 átomos: temos 8 grandes faces (111) e mais 6 pequenas faces (100), delineadas pela linha preta.

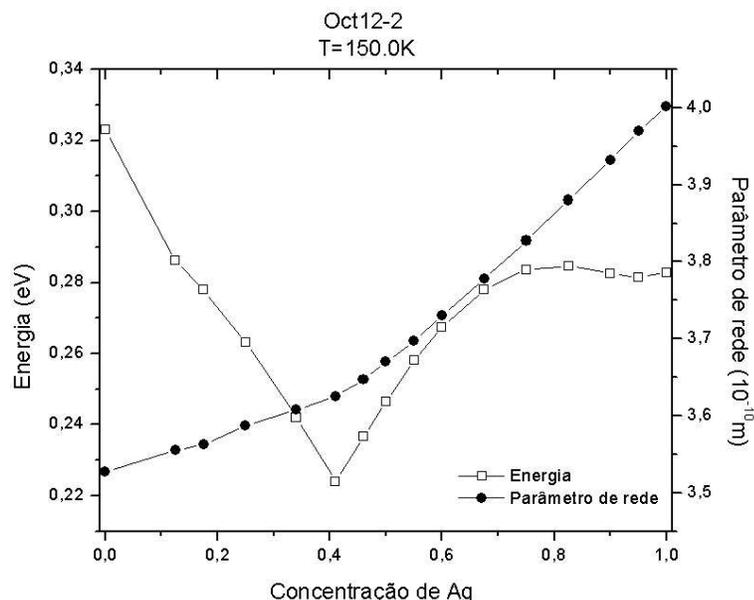


Figura 4.10: Dois gráficos, de *Energia* e *Parâmetro de rede ideal* versus *Concentração de prata*. O mínimo na energia ocorre para uma concentração de Ag de aproximadamente 0.41, ou 462 átomos, o exato número de átomos necessário para preencher a superfície do octaedro com uma monocamada de prata. O tamanho de cada ponto é o erro máximo, determinado pelo erro no parâmetro de rede (de ± 0.005), sendo o erro na energia muito menor.

de rede de todo o cristal até acharmos aquele valor ideal que minimiza a energia. O valor da energia mínima deste octaedro puro, juntamente com o parâmetro de rede ideal são mostrados na figura 4.10, para o ponto $X_{Ag}=0$ (o eixo da concentração de prata é X_{Ag}). Para uma concentração de prata não nula, é necessário que façamos uma simulação (como esquematizada na figura 4.7) a uma determinada temperatura. Escolhemos uma temperatura de 150K, baixa o suficiente para que o mínimo global seja possivelmente alcançado. Procuramos a posição de cada átomo de prata no octaedro que minimiza a energia, repetindo este processo 5 vezes (o que proporciona uma margem de erro para a energia de $\pm 3\%$). Depois variamos o parâmetro de rede em intervalos de 0.002\AA , e efetuamos novamente os cálculos.

Repetindo este processo para diversas concentrações de prata, traçamos, no gráfico da figura 4.10, a curva de *Energia* \times *Concentração de prata* para o octaedro 12-2 a uma temperatura de 150K. Na mesma figura adicionamos a curva *Parâmetro de rede ideal* \times *Concentração de prata*.

Analisando a figura 4.10, notamos primeiramente o mínimo global da curva ener-

gia. Ele ocorre para uma concentração de prata X_{Ag} aproximadamente igual a 0.41. Nesta concentração, temos 462 átomos de prata, o exato número de átomos na superfície do octaedro, e uma análise da figura obtida indica que de fato os átomos de prata estão todos na superfície. Este primeiro resultado é um bom indicador de que o BFS está apresentando bons resultados, similar aos apresentados em Rossi *et. al.* (2004) e Baletto *et. al.* (2002).

Mas podemos tirar mais conclusões desta figura. Vemos que existe um mínimo local, para $X_{Ag} = 0.95$, sugerindo um octaedro metaestável, de parâmetro de rede próximo do parâmetro da prata e sendo composto quase que completamente por Ag. Além disso, analisando o comportamento do parâmetro de rede, vemos que ele é sempre crescente, e que depois que ele atinge o ponto $X_{Ag} = 0.41$, ele muda de inclinação. Isto pode ser entendido se lembrarmos que para concentrações maiores que 0.41, a prata que não fica na superfície (que já está cheia) vai pra dentro do octaedro e força um grande aumento no parâmetro de rede, pelo seu parâmetro de rede de equilíbrio (4.086\AA) ser muito maior que o do cobre (3.615\AA).

Para $0.0 < X_{Ag} < 0.41$, a prata está sempre na superfície. Se repetirmos o gráfico 4.10 para maiores temperaturas até 750K, em intervalos de 150K, este comportamento não sofrerá modificações. Portanto, a medida que a concentração de prata aumenta, ela preenche a superfície até completá-la, e depois ocupa sítios internos do octaedro. Mas se quisermos saber pra onde a prata vai uma vez que a superfície está cheia, precisamos analisar a concentração de Ag em cada camada k do octaedro para cada temperatura. Para o Oct12-2, temos 5 camadas principais, i.e., k varia de 1 (dentro) a 5 (superfície).

No gráfico da figura 4.11a, a porcentagem de Ag em cada camada k para $X_{Ag} = 0.5$ é mostrada para 5 temperaturas diferentes e o *Estado Fundamental* (as temperaturas de 150K e 300K apresentam praticamente o mesmo comportamento). O parâmetro de rede do octaedro é aquele que minimizou a energia para cada temperatura, e as energias finais atingidas estão em ordem crescente (quanto maior a temperatura, maior a energia). Vemos que a distribuição ideal está em todos os átomos de prata ocupando completamente a primeira camada, e os átomos restantes ocupando a segunda (uma análise da figura da distribuição indica que os átomos de prata na segunda camada evitam ser primeiros e segundos vizinhos entre si). Mas para qualquer valor de temperatura entre 150K e 1350K, esta configuração não é atingida. Quanto menor a temperatura, maior a quantidade de Ag na segunda camada, mas sempre existe uma porcentagem de Ag nas outras camadas, especialmente a quarta. Isto sugere que duas camadas de prata sobre um octaedro de cobre não é esperado a qualquer temperatura. Do histograma, vemos também que para temperaturas muito altas, como 1350.0K, a superfície não está mais completamente

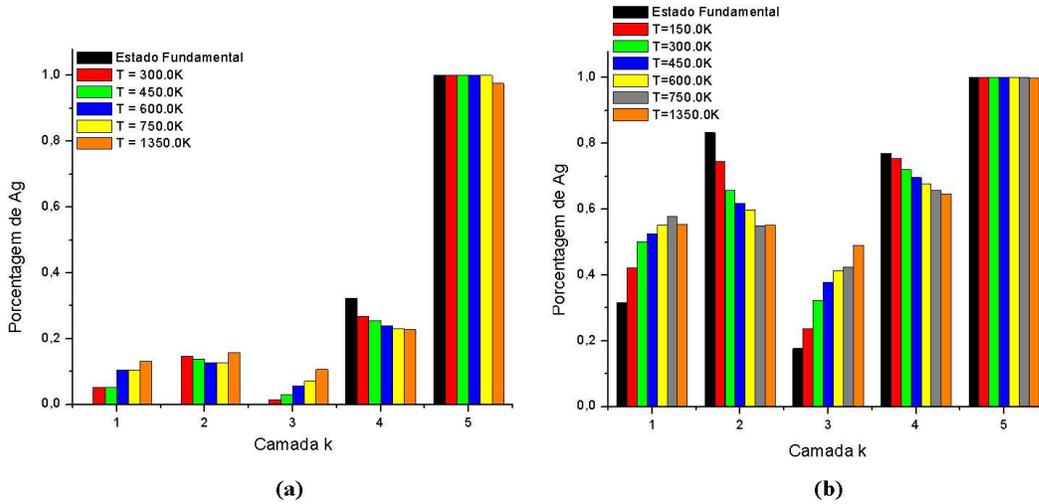


Figura 4.11: Histograma do Oct12-2 para duas concentrações de prata, $X_{Ag} = 0.5$ (a) e $X_{Ag} = 0.75$ (b), para diversas temperaturas. A prata não completa a segunda camada após preencher a primeira, independente da temperatura e concentração.

preenchida por prata, com todas as camadas sendo preenchidas por uma quantidade de pelo menos 10% de Ag.

No gráfico da figura 4.11b, para $X_{Ag} = 0.75$, vemos outras 5 temperaturas e o estado fundamental. Notemos primeiramente que, mesmo para o Estado Fundamental, a segunda camada não é completamente preenchida por prata. Além disso, para temperaturas baixas e para o Estado Fundamental, notamos uma certa tendência da prata ocupar camadas alternadas depois de completar a superfície, mas um octaedro maior deve ser analisado para confirmar esta hipótese. Para temperaturas maiores, a tendência é que todas as camadas sejam igualmente preenchidas por prata, com exceção da primeira camada que está sempre completamente preenchida.

Definido o comportamento da prata para qualquer concentração, partimos para a etapa de analisar o efeito do tamanho do octaedro: para outros tamanhos, este comportamento é o mesmo? O tamanho muda diversos fatores, como o valor do parâmetro de rede ideal que minimiza a energia e o valor desta energia, mas após repetir estes cálculos para outros tamanhos, concluímos que o comportamento da prata é sempre o mesmo. Como um exemplo, temos o gráfico da figura 4.12a, um gráfico similar ao da figura 4.10. O mínimo agora se encontra no ponto $X_{Ag} = 0.325$, a concentração de prata que completa a superfície deste octaedro. O mínimo local não está mais presente, o que indica que a presença do mínimo local é devido apenas ao tamanho do sistema.

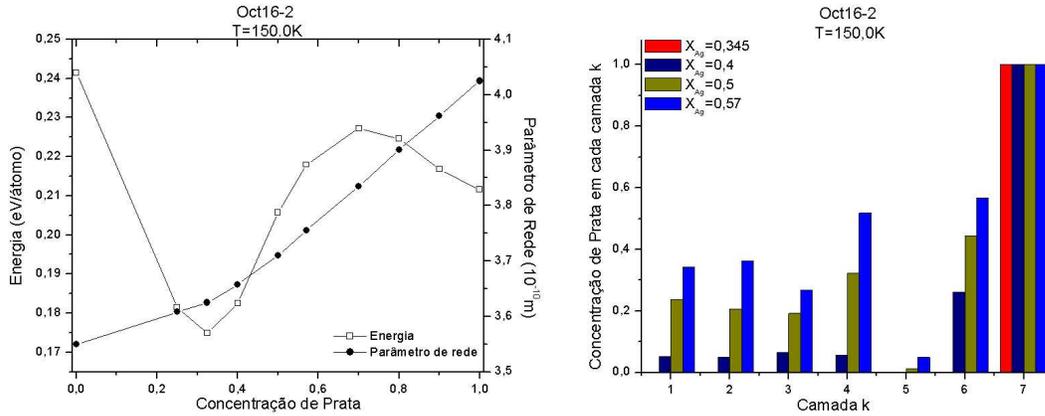


Figura 4.12: Um Oct16-2 com 2706 átomos mostra um comportamento similar ao Oct12-2 para o gráfico da energia por concentração. As diferenças estão no menor valor da energia por átomo, no valor do parâmetro de rede ideal que minimiza a energia para cada concentração e no mínimo local que não está mais presente (a). No histograma, podemos ver que a segunda camada abaixo da superfície continua energeticamente desfavorável, e o suposto padrão alternado sugerido pelo histograma da figura 4.11 não foi confirmado.

Nos histogramas da figura 4.12b mostramos o comportamento da prata depois que a superfície está completa para uma temperatura fixa de 150K. A medida que a concentração aumenta, a prata preenche todas as camadas, igualando sua concentração em cada uma delas. Assim, como no caso anterior, a segunda camada abaixo da superfície é ocupada apenas para grandes concentrações, e a camada abaixo da superfície é a mais ocupada. Diferentemente do caso anterior, não observamos um padrão alternado a partir da segunda camada para a temperatura de 150K.

Para terminarmos nossa análise do octaedro, vamos explicitar o comportamento do parâmetro de rede que minimiza a energia fixando a concentração de prata em uma monocamada na superfície. Como está mostrado no gráfico da figura 4.13, a medida que o octaedro aumenta, o parâmetro de rede ideal reduz, e é de se esperar que, no limite de um octaedro infinito, este valor tenda a 3.615Å , o parâmetro de rede do cobre.

Para nanopartículas menores, como será mostrado na subseção 4.2.4, é de se esperar que a o octaedro não seja a geometria menos energética. O icosaedro é uma geometria típica de pequenos sistemas, por maximizar o número de vizinhos de cada átomo, como explicaremos na próxima seção.

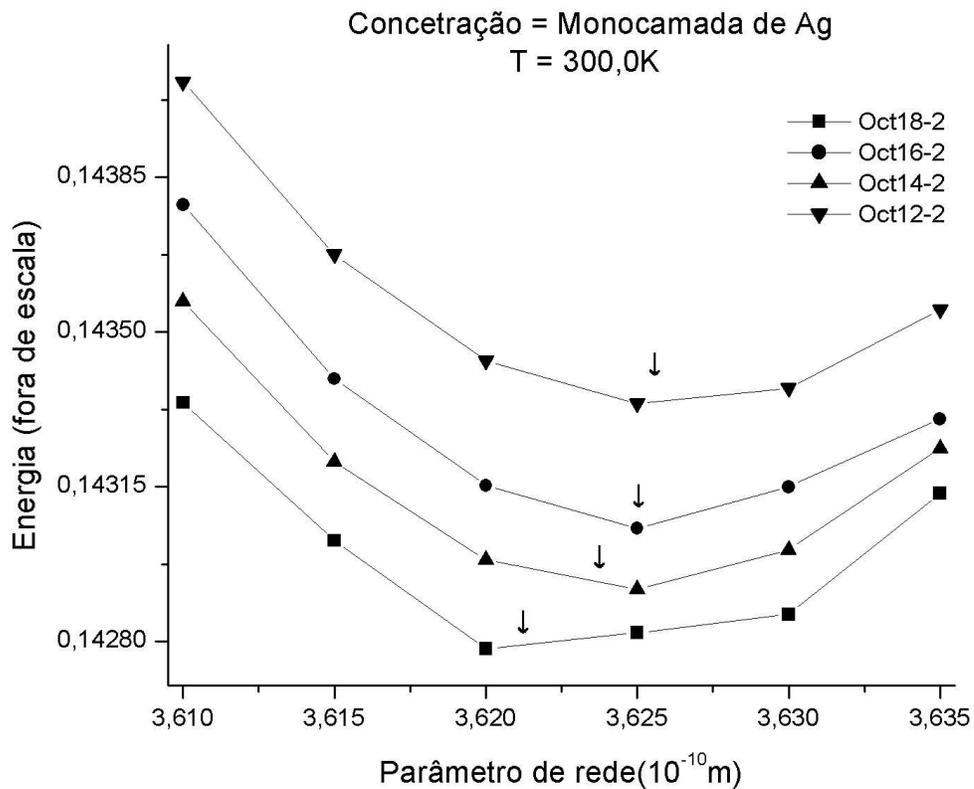


Figura 4.13: *Energia x Parâmetro de rede ideal* para octaedros com uma concentração de prata suficiente para completar a superfície com apenas átomos de prata. O tamanho do ponto mostra a margem de erro.

4.2.2 O Icosaedro

O icosaedro é uma figura geométrica quasi-esférica, de 20 lados, que podem ser cortados de modo a expor 20 faces (111). É uma geometria muito compacta, i.e., o número de vizinhos total somando a contribuição de cada átomo é muito grande. Diferentemente do octaedro, não é uma geometria que mantém a simetria *fcc*, pela distância entre átomos de camadas vizinhas ser diferente da distância entre átomos dentro de uma camada (Baletto *et. al.* (2005)). Dessa forma, os átomos estão deslocados de suas posições ideais (quando comparado a uma *fcc*), o que torna grande o “strain” interno deste átomo. Um icosaedro é uma geometria energeticamente favorável apenas para nanopartículas com um menor número de átomos, onde o número de átomos dentro dele é pequeno (uma grande porcentagem do átomos se encontra na superfície), e o “strain” interno não é tão significativo.

Como os átomos do icosaedro podem ser comparados aos de uma geometria *fcc*, porém deslocados de suas posições ideais, definimos o parâmetro de rede do icosaedro como sendo a distância entre segundos vizinhos dentro de uma mesma camada. O valor do parâmetro de rede do icosaedro não deve ser comparado ao do octaedro, por ter outro significado.

Na figura 4.14, mostramos um icosaedro com 8 camadas ($K=8$), e delineamos algumas de suas faces (111). O cálculo da energia desta geometria envolve mais tempo computacional quando comparado ao octaedro, pois como os átomos estão deslocados de sua posição ideal, esta quebra da isotropia implica no uso constante do termo de relaxação (equação 3.9). O uso constante deste termo aumenta significativamente o tempo computacional (ver gráfico da figura 4.8b), e portanto sistemas com mais de 3000 átomos são demasiadamente demorados para nossas máquinas.

A equação 2.34 aplicado ao icosaedro não apresenta resultados corretos, com valores que tendem ao infinito para a energia da prata. Isto ocorre pelo “strain” interno do icosaedro ser muito grande, e por esta equação não levar em conta a presença de impurezas. Para possibilitar o cálculo da energia do icosaedro, modificamos a maneira que calculamos a energia devido a defeitos de relaxação, substituindo a equação 2.33 por:

$$a_{ij}^* = q \frac{c(r_{ij} - R_{M,i})}{l_i}, \quad (4.2)$$

sendo $R_{M,i}$ a distância média entre os primeiros vizinhos ao átomo i . Definida desta forma, o termo de relaxação volta a proporcionar bons resultados.

Como esperamos que o icosaedro seja energeticamente favorável apenas para pequenos tamanhos (não definimos ainda o valor exato), vamos nesta sub-seção

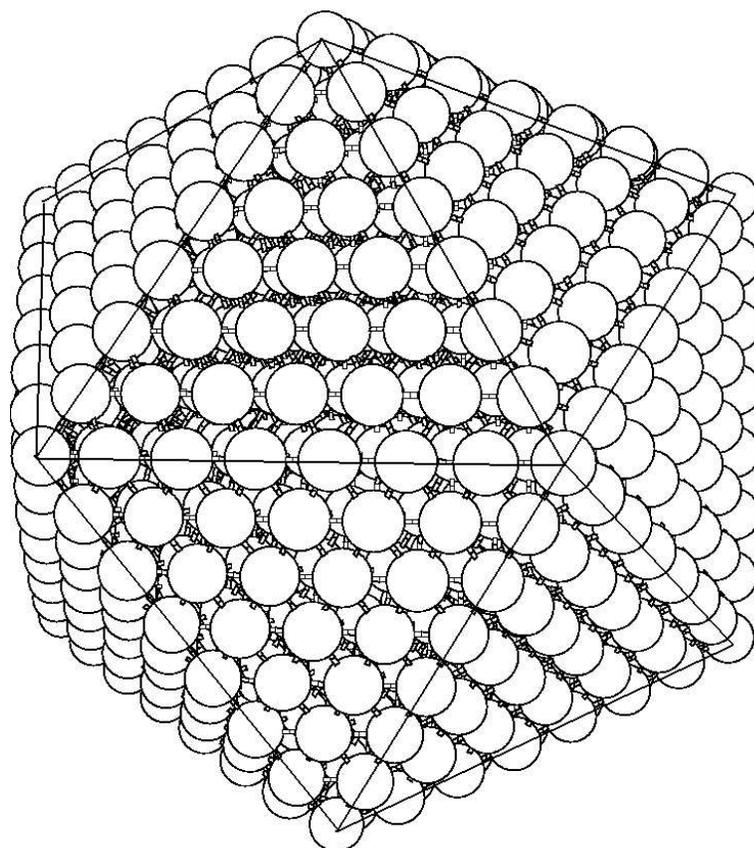


Figura 4.14: Um icosaedro de 8 camadas ($K=8$), com 20 faces (111) e 1415 átomos. Algumas faces (111) estão delineadas.

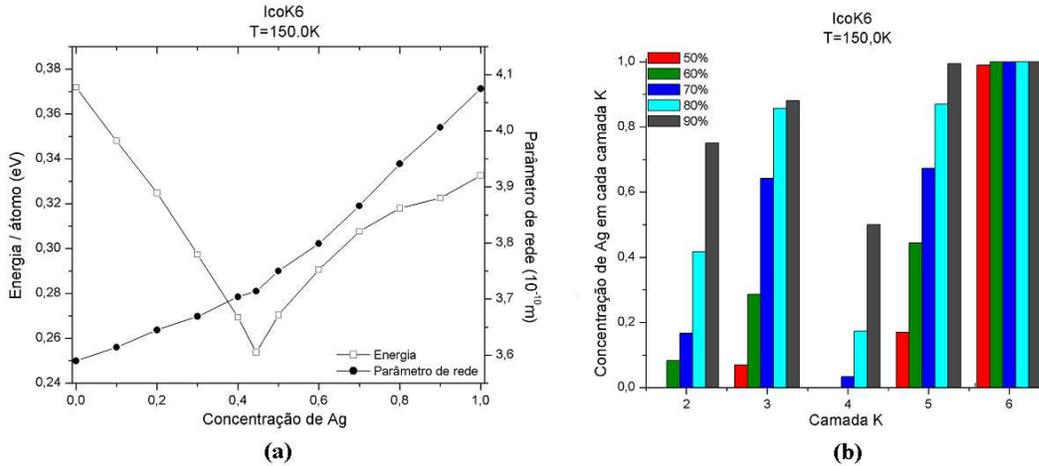


Figura 4.15: Para um icosaedro de 6 camadas (IcoK6) e 561 átomos, mostramos a variação da energia e do parâmetro de rede ideal com a concentração de prata no gráfico da figura (a). Mostramos também o comportamento da prata depois que a primeira camada é completamente preenchida no gráfico da figura (b). Os resultados são similares aos do Oct12-2, com a pequena diferença da ausência do mínimo local em $X_{Ag} \approx 0.95$.

estudar um icosaedro com apenas 561 átomos ($K=6$). No gráfico da figura 4.15a, mostramos a variação da energia com a concentração de prata, assim como a variação do parâmetro de rede ideal com a concentração. O comportamento da prata no octaedro e no icosaedro é muito parecido, com o mínimo global $X_{Ag} = 0.445$, sendo esta concentração a exata para preencher com uma monocamada de prata a superfície do icosaedro de 6 camadas, e a prata ocupando de fato a superfície (fato comprovado analisando a figura do icosaedro após o término da simulação). O comportamento do parâmetro de rede também é idêntico, com um aumento da inclinação quando a concentração é $X_{Ag} > 0.445$.

Como feito para o octaedro na figura 4.12, mostramos na figura 4.15b o comportamento da prata uma vez que a superfície está toda preenchida por prata. Para o icosaedro, a segunda camada abaixo da superfície também não é uma região muito ocupada por prata, a não ser por concentrações grandes de Ag. Para a prata abaixo da segunda camada, uma distribuição mais alternada dos átomos é observada, assim como para o Oct12-2. Assim como para o octaedro, a última camada a ser preenchida é a segunda abaixo da superfície.

Tanto para o octaedro quanto para o icosaedro, a configuração de menor energia ocorre para uma monocamada de prata envolvendo um núcleo de cobre. Nosso próximo objetivo é relaxar o octaedro e o icosaedro com uma monocamada de prata

na superfície, e analisar as diferenças e semelhanças no comportamento de cada átomo.

4.2.3 Relaxação

A idéia desta subseção é relaxar a geometria menos energética encontrada, i.e., o octaedro e o icosaedro de cobre envolto por uma monocamada de prata. No processo de relaxação, permitimos que cada átomo de um determinado sistema se desloque de sua posição inicial. No nosso programa, em cada iteração, permitimos que um átomo qualquer altere o valor de uma de suas 3 coordenadas retangulares em $3 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. Este valor foi escolhido dentre vários (fizemos testes com passos de $5 \times 10^{-3} \text{ \AA}$ até $5 \times 10^{-5} \text{ \AA}$) por ser o melhor, i.e., por reduzir mais o valor da energia do sistema. Em média, permitimos que cada átomo tente deslocar uma de suas coordenadas 1500 vezes, sendo o número de iterações dadas ao sistema aproximadamente igual a $1500 N_{at}$. Cada relaxação foi realizada 3 vezes, e a configuração de menor energia foi escolhida. Para todos os casos, a energia das 3 configurações obtidas diferiram em menos de 0.1%.

Para o octaedro, a relaxação por planos também foi introduzida. Nesta, permitimos que uma camada se aproxime ou se afaste das outras de um valor igual a $1 \times 10^{-4} \text{ m}$, mantendo a simetria dentro de uma mesma camada. A energia final ao relaxarmos as camadas de um octaedro foi em média 0.1% maior que quando relaxamos átomo por átomo. Isto sugere que a relaxação entre camadas é muito mais presente que a relaxação entre átomos de uma mesma camada para o octaedro.

Resolvemos, então, comparar a relaxação de um octaedro com a de um plano infinito (i.e., um plano com condições periódicas) terminado na face (111) e coberto por uma monocamada de prata. Para evitarmos efeito de borda, relaxamos átomo por átomo um octaedro de 3864 átomos, com faces (111) grandes. Na comparação dos resultados, definimos a variável ΔR_{ij} , que mede a distância entre primeiros vizinhos entre as camadas vizinhas i e j . Os resultados da relaxação estão na tabela 4.5.

A semelhança entre os valores é surpreendente. A maior diferença pode ser encontrada nas camadas internas, onde esperamos que o tamanho finito do octaedro influencie nos resultados. Na mesma tabela, incluímos os valores de ΔR_{ij} para o icosaedro. Vemos, pelo valor do erro, que para esta geometria a distância entre planos apenas não é suficiente para analisar o processo de relaxação.

Uma análise diferente é necessária para o icosaedro. Na tabela 4.6, apresentamos o efeito da relaxação para diferentes tamanhos. Apresentamos o valor do parâmetro de rede médio, calculado considerando a distância entre primeiros vizinhos de todos

Tabela 4.5: Distância média entre primeiros vizinhos entre camadas i-j (ΔR_{ij}), sendo a superfície a primeira camada (i=1). Mostramos estas distâncias para: um plano infinito terminado na face (111) onde relaxamos apenas as camadas; o Oct18-2 (com 3864 átomos), onde permitimos relaxação de cada átomo do octaedro; o IcoK11 (3871 átomos), onde também permitimos relaxação de cada átomo do icosaedro. O erro foi calculado comparando as configurações finais atingidas em cada uma das 3 relaxações.

ΔR_{ij}	Plano inf.(111) ($\pm 0.003 \text{ \AA}$)	Oct18-2 ($\pm 0.009 \text{ \AA}$)	IcoK11 ($\pm 0.03 \text{ \AA}$)
ΔR_{12}	2.554	2.554	2.53
ΔR_{23}	2.606	2.608	2.53
ΔR_{34}	2.548	2.549	2.49
ΔR_{45}	2.556	2.554	2.49
ΔR_{56}	2.555	2.554	2.49
ΔR_{67}	2.558	2.554	2.49

os átomos do icosaedro. Apresentamos também os valores do parâmetro de rede considerando apenas a distância entre os átomos de cobre a_{Cu-Cu} , os átomos de prata (a_{Ag-Ag}) e a distância entre os átomos de cobre e prata (a_{Cu-Ag}).

Quando analisamos a tabela 4.6, notamos primeiramente que quanto maior o icosaedro, maior a compactação que ele sofre devido a relaxação. Além disso, vemos que os átomos de prata se distanciam muito uns dos outros, mas ficam muito próximos dos átomos de cobre da superfície. Mesmo com o aumento do icosaedro este padrão permanece, o que ocorre também para o octaedro quando analisamos os valores da tabela 4.6 para o Oct14-2 e o Oct18-2.

Quando comparamos o efeito da relaxação para o icosaedro e para o octaedro, vemos que enquanto a energia do octaedro reduz em aproximadamente 1% após a relaxação, a do icosaedro chega a reduzir 12%. Isto pode ser entendido se lembrarmos que o octaedro é simétrico, e uma quebra grande desta simetria não é esperada no processo de relaxação. No entanto, o icosaedro é uma figura com um “strain” interno muito grande, e a energia da camada de prata na superfície é reduzida significativamente ao permitirmos que os átomos se rearranjem dentro do icosaedro.

4.2.4 Estabilidade das nanopartículas

Como já afirmamos antes, espera-se que icosaedros sejam menos energéticos que octaedros apenas para um número pequeno de átomos. O valor do número de átomos $N_{ico-oct}$ na região de transição icosaedro-octaedro varia com o sistema tratado. A

Tabela 4.6: Para diversos tamanhos do icosaedro (K=5, 6... 11) efetuamos uma relaxação de átomo por átomo. Após a relaxação, calculamos o parâmetro de rede médio a_M da estrutura (média da distância entre todos os átomos que são primeiros vizinhos entre si de toda a estrutura). Calculamos também o parâmetro de rede médio considerando apenas combinações de espécies atômicas, i.e., Cu-Cu(a_{Cu-Cu}), Ag-Ag(a_{Ag-Ag}) e Cu-Ag(a_{Cu-Ag}). Para comparação, colocamos os mesmos parâmetros para dois octaedros, o Oct14-2 e o Oct18-2.

K(N_{at})	a_M	a_{Cu-Cu}	a_{Ag-Ag}	a_{Cu-Ag}
5(309)	3.627	3.603	3.691	3.59
6(561)	3.623	3.602	3.689	3.593
7(923)	3.619	3.601	3.688	3.594
8(1414)	3.616	3.600	3.688	3.594
9(2057)	3.614	3.599	3.687	3.595
10(2869)	3.611	3.598	3.687	3.593
11(3871)	3.609	3.597	3.687	3.593
Oct14-2(1804)	3.624	3.629	3.620	3.614
Oct18-2(3844)	3.623	3.626	3.618	3.613

tabela 4.7 apresenta os valores de $N_{ico-oct}$ para seis nanopartículas diferentes (retirados do artigo de Baletto *et. al.* (2005)), entre elas as de cobre e prata. Mostramos na mesma tabela o valor do número de átomos N_{Δ}^{ico} para o icosaedro de maior estabilidade. Com os valores de $N_{ico-oct}$ e N_{Δ}^{ico} para as nanopartículas puras de Ag e Cu em mente, podemos comparar a estabilidade do icosaedro e do octaedro menos energéticos para as nanopartículas de AgCu, i.e., aquelas cuja uma monocamada de prata envolve um núcleo denso de cobre.

Tabela 4.7: Valor do número de átomos $N_{ico-oct}$ da nanopartícula de espécie X na região de transição icosaedro-octaedro, juntamente com o valor do número de átomos N_{Δ}^{ico} do octaedro de maior estabilidade. Os valores foram retirados do artigo de Baletto *et. al.* (2005).

Espécie X	$N_{ico-oct}$	N_{Δ}^{ico}
Cu	1500	309
Ag	400	147
Au	< 100	147
Ni	2000	561
Pd	< 100	147
Pt	< 100	147

Para compararmos a estabilidade destas duas geometrias, vamos introduzir um parâmetro Δ definido da seguinte forma(Baletto *et. al.* (2005)):

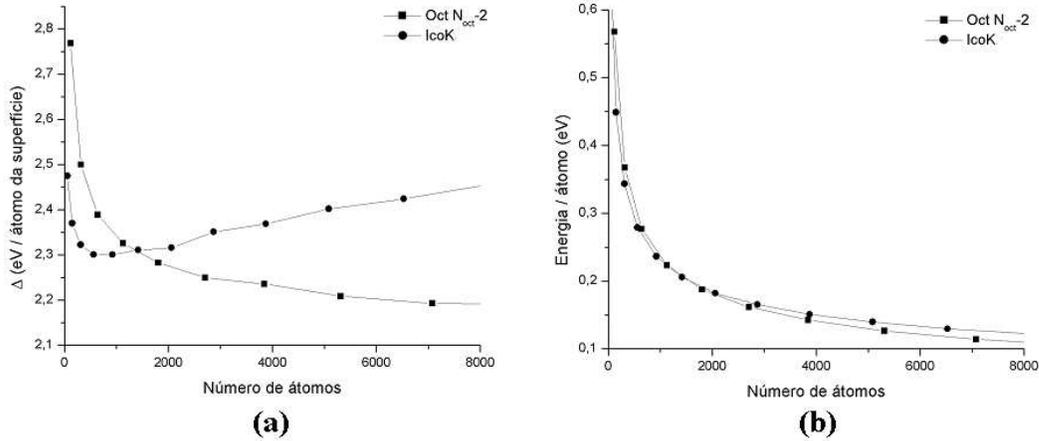


Figura 4.16: Gráfico de Δ x Número de partículas(a) e Energia x Número de partículas(b) para duas geometrias de uma nanopartícula de AgCu com uma monocamada de prata na superfície: o octaedro truncado $N_{oct}-2$, com $N_{oct}=2$ a 24, assumindo apenas valores pares; o icosaedro com K camadas, K=3 a 15. Para tamanhos pequenos, esperamos que nanopartícula tenha o formato de um icosaedro, e para tamanhos maiores o de um octaedro truncado: a região de coexistência destas duas geometrias é $1000 < N_{at} < 2000$, com o ponto do transição igual a $N_{at} \approx 1500$.

$$\Delta = \frac{\Delta H}{N_{at}^{2/3}}, \quad (4.3)$$

que pode ser interpretado como a energia por aproximadamente o número de átomos da superfície. Este parâmetro torna mais evidente a diferença em energia de estruturas diferentes.

Na figura 4.16, mostramos dois gráficos que comparam o valor do parâmetro Δ e a energia das duas geometrias a medida que aumentamos o número de átomos. O gráfico da figura 4.16 mostra 3 regiões importantes: para tamanhos pequenos (até 1000 átomos) o icosaedro é a geometria mais estável; entre 1000 e 2000 átomos, esperamos que ambas as estruturas sejam encontradas; acima de 2000 átomos, o octaedro é o mais estável. O valor de $N_{ico-oct}$ é aproximadamente 1500, similar ao valor para a nanopartícula pura de cobre (ver tabela 4.7). Mas o valor de N_{Δ}^{ico} é 561, diferentemente da nanopartícula pura de cobre. Isto sugere que a superfície de prata é mais energeticamente favorável que a de cobre, i.e., esta nanopartícula de AgCu é mais estável que a de cobre pura.

Mas na sub-seção 4.2.3, mencionamos que, quando permitimos relaxação, a energia do icosaedro reduz significativamente, enquanto que a do octaedro quase não muda. Podemos refazer o gráfico acima para o octaedro e para o icosaedro per-

mitindo que ambos relaxem. Relaxamos átomo por átomo os octaedros e os icosaedros com menos de 4000 átomos. Para tamanhos maiores, relaxamos o octaedro camada por camada. Como já foi mencionado, a diferença na energia final é quase nula com relação a relaxação átomo por átomo. Já para o icosaedro, seria necessário uma relaxação átomo por átomo mesmo para tamanhos maiores. Mas devido o tempo computacional necessário para relaxar sistemas com muitos átomos ser muito grande (para 4000 átomos, foram necessários 25 dias), supomos uma redução de 12% na energia de todos os icosaedros com mais de 4000 átomos. Este valor de 12% foi escolhido pelo fato de todos os icosaedros com 500 até 4000 átomos terem reduzido suas energias em aproximadamente este valor.

O resultado da relaxação está na figura 4.17. Como podemos observar, a mudança devido a relaxação foi enorme. O valor de transição de icosaedro para octaedro aumentou de 1500 para 9000. Este resultado pode ser muito importante para colocar em prova a eficiência e a importância da relaxação no método BFS.

O autor desta dissertação acredita que o resultado da figura 4.17 comprova que a equação 2.34 não é boa quando permitimos grandes desvios da posição de equilíbrio de um cristal. Uma nova maneira de avaliar a relaxação de átomo por átomo de um cristal deve ser construída se tivermos como objetivo relaxar o icosaedro. O autor tem como perspectiva testar uma nova metodologia, que supostamente irá corrigir todos os defeitos que a relaxação introduzida por Smith *et. al.* (1991)(para a relaxação original) e Smith *et. al.* (1988)(para a relaxação alternativa) apresenta.

4.3 Comentários Finais

Um estudo detalhado das geometrias alcançadas ainda se faz necessário para completar o estudo das nanopartículas de AgCu. Como exemplo, a variação da compressibilidade(ou do módulo de elasticidade volumar) em função do número de átomos pode proporcionar resultados e propriedades interessantes. Além disso, uma nova geometria igualmente comum, o decaedro(Baletto *et. al.* (2005)), precisa ser estudado. De acordo com os autores Baletto *et. al.* (2005), o decaedro é uma geometria ideal para tamanhos médios de uma nanopartícula, sendo menos energético que o icosaedro e o octaedro em certas regiões do gráfico Δ versus N_{at} .

O método BFS é simples, rápido, de fácil interpretação e muito versátil (no capítulo 4, tratamos de diversos sistemas diferentes seguindo, basicamente, a mesma metodologia). O resultado fornecido pelo método se limita, no entanto, a energia de coesão de equilíbrio do sistema e a uma estrutura de determinada forma geométrica, com uma determinada distribuição dos átomos. Diferentemente dos métodos *ab*

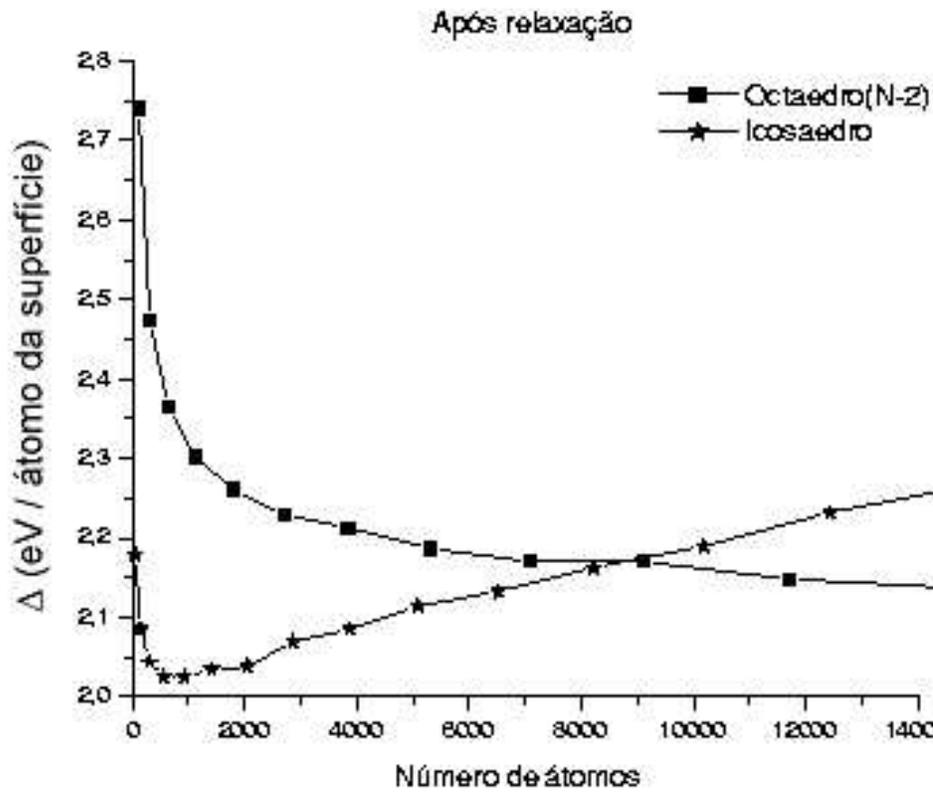


Figura 4.17: A figura 4.16 muda de comportamento quando permitimos que o octaedro e o icosaedro relaxem. A transição ocorre agora para $N_{at} \approx 9000$.

initio, não temos informações da função de onda do sistema, e por consequência, a estrutura de bandas, a densidade de estados, a densidade de cargas, etc... do sistema ficam desconhecidos.

Apesar desta limitação, esperamos ter mostrado neste capítulo que ainda sim muitos resultados interessantes são obtidos através do BFS. O ideal seria complementar os cálculos obtidos pelo BFS com um método mais detalhado, como o DFT. Um maior número de propriedades poderiam ser retiradas destas estruturas, e previsões teóricas mais detalhadas seriam feitas.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas futuras

Neste trabalho, apresentamos um método recente de simulação computacional de formação de ligas chamado de BFS. Apresentamos seus fundamentos e suas origens na Relação Universal da Energia de Ligação, relação em que a Teoria do Cristal Equivalente, a teoria que motivou a criação do BFS, se baseia. Dentro os métodos de simulação existentes hoje, o BFS é classificado como aproximadamente quântico(ou semi-clássico), por se utilizar de parâmetros ajustáveis durante o cálculo, mas resultados recentes mostraram que para certos sistemas o BFS tem tanta precisão quanto métodos *ab initio*.

No método BFS, o processo de formação de ligas é interpretado de uma maneira alternativa. Um sistema qualquer é modelado em termos de dois processos virtuais independentes: um relacionado a efeitos estruturais e outro a efeitos químicos. No final, estes dois processos são acoplados, através de uma função que reproduz o comportamento assintótico da energia química. Construído desta forma, o BFS fornece a energia de ligação de uma liga com uma distribuição qualquer de átomos, metálicos e semicondutores, de parâmetro de rede e concentração quaisquer. Temperatura pode também ser incluída através de simulações de Monte Carlo. Não obtemos, no final da simulação, algumas propriedades importantes, como a condutividade e a magnetização. A ausência destas informações justifica a rapidez e eficiência do método, que opta por não obter propriedades detalhadas do sistema em troca de cálculos rápidos e precisos.

No capítulo 4, aplicamos o BFS em sistemas com defeitos de superfície, defeitos de volume e químicos. Comparamos os resultados de nossa rotina, escrita no Laboratório de Física de Superfícies do ICEX-UFMG, com os conhecidos da literatura. Usamos nossa rotina devidamente testada, e com sua eficiência comprovada, no estudo de nanopartículas bimetálicas, um sistema que ganhou muita atenção nas últimas décadas, por apresentar propriedades inovadoras e interessantes.

A nanopartícula que escolhemos estudar foi a de prata e cobre, por encontrarmos na literatura alguns resultados teóricos suficiente para testar o método BFS, mas ao mesmo tempo insuficientes para que propriedades novas possam ser descobertas. Os resultados obtidos confirmaram que a configuração menos energética ocorre quando uma monocamada de prata envolve um núcleo denso de cobre para as duas geometrias testadas (o icosaedro e o octaedro), resultado já obtido por outros métodos teóricos. Além disso, o BFS não prevê a formação de duas camadas de prata sobre o núcleo de cobre, prevendo que, a partir de uma determinada concentração, a prata vai para dentro da partícula, aumentando o parâmetro de rede desta. Simulações com variadas temperaturas mostraram que a configuração de menor energia (toda a prata na superfície) é atingida para temperaturas entre 150K e 750K. Comparação entre as duas estruturas comprovaram que o icosaedro é menos energético para pequenos tamanhos, e o octaedro é menos energético para partículas maiores. A transição icosaedro-octaedro ocorre para 1500 partículas quando não permitimos relaxação, e 9000 quando permitimos. A grande diferença nestes valores sugeriu que o método de cálculo da relaxação precisa ser melhorado.

Muitas propriedades das nanopartículas de AgCu precisam ainda ser exploradas. Mas antes de analisarmos suas propriedades, precisamos estudar e melhorar as equações que reproduzem o processo de relaxação. O autor desta dissertação acredita que, como foi apresentada, a relaxação proporciona resultados incorretos e irrealis, e resultados que comprovam esta deficiência junto com uma possível correção está sendo estudado no presente momento.

O número de possíveis sistemas que podem ser explorados é muito grande. Pretendemos inicialmente utilizar o programa para o modelamento da superfície $\text{Ag}(111)(2\sqrt{3}x2\sqrt{3})R30^\circ\text{-Sb}$, como foi originalmente proposto, e depois estudar um sistema ainda não explorado na literatura por muitos métodos teóricos, o InPt. Os resultados experimentais de LEED que temos deste sistema proporcionarão mais um grande teste ao BFS.

Apêndice A

Cálculo do parâmetro α

Como mencionado na seção 2.2, para isolarmos todos os átomos de um cristal, é necessário dar uma energia equivalente a sua energia de coesão. Neste trabalho, constantemente atribuímos a cada átomo uma energia de coesão de equilíbrio $-\xi$, que é definida como a energia de coesão de equilíbrio para cada átomo de um cristal.

No entanto, se desejamos saber a energia necessária para se retirar apenas um átomo de um cristal (formando um buraco neste), devemos levar em conta a reestruturação das ligações eletrônicas que ocorre devido a ausência de um átomo. Ao retirarmos um átomo do cristal, quebramos algumas ligações eletrônicas e os elétrons restantes fortalecem suas ligações uns com os outros. Devido a este efeito, a energia necessária para se remover um átomo é menor que a energia de coesão por átomo de um cristal.

A energia necessária para se retirar um átomo do cristal é chamada de *energia de formação de um buraco*. Ela é, para metais, da ordem de $\frac{1}{5}$ a $\frac{1}{2}$ da energia de coesão, o que demonstra o forte papel do fortalecimento das ligações entre elétrons restantes em um átomo, mencionado no parágrafo acima.

O valor da *energia de formação de um buraco* de uma espécie atômica pode ser determinado experimentalmente. Com este valor, determinamos o parâmetro α , o parâmetro de interação eletrônica da ECT, ao obrigarmos que a energia calculada pela ECT de formação de um buraco se iguale à experimental.

Seja um cristal puro em equilíbrio de espécie atômica A, energia de formação de

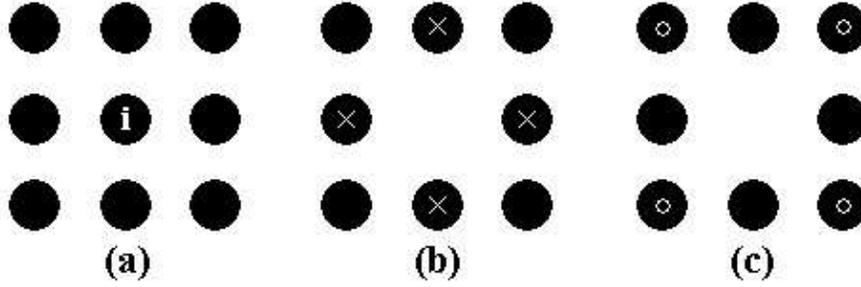


Figura A.1: 3 situações para um cristal bidimensional puro e perfeito (parâmetro de rede a_e). Em (a), um átomo i com 4 primeiros vizinhos ($N=4$) e 4 segundos vizinhos ($M=4$). Em (b) e (c), o átomo i foi retirado, formando um buraco: em (b), $4(N)$ primeiros vizinhos ao átomo i (marcados com um x) perderam um primeiro vizinho, e a energia de cada passou a valer E_1 ; em (b), $4(M)$ segundos vizinhos ao átomo i (marcados com um círculo) perderam um segundo vizinho, e a energia de cada um deles passou a valer E_2 .

um buraco E_f , número de primeiro e segundos vizinhos N e M , respectivamente, e com todos os parâmetros restantes nas tabelas 2.1 e 2.2 determinados, com exceção do α . Se retirarmos um átomo, criando um buraco, teremos N átomos com $(N - 1)$ primeiros vizinhos, e M átomos com $(M - 1)$ segundo vizinhos, como mostra a figura A.1. Pela ECT, a energia de formação deste buraco é dada por:

$$E_f = NE_1 + ME_2, \quad (\text{A.1})$$

sendo E_1 a energia dos átomos primeiros vizinhos ao buraco e E_2 a energia dos segundos vizinhos ao buraco.

Pela ECT, temos um cristal equivalente associado a ambos os defeitos, de parâmetros de rede a_1 e a_2 , e parâmetros de rede parametrizados que valem a_1^* e a_2^* , respectivamente. Portanto, pela equação 2.32 temos:

$$E_f = -\xi N[1 - (1 + a_1^* e^{-a_1^*})] - \xi M[1 - (1 + a_2^* e^{-a_2^*})]. \quad (\text{A.2})$$

As equações que determinam a_1 e a_2 são (referente a equação 2.29):

$$N\left(\frac{a_1}{c}\right)^p e^{-\alpha \frac{a_1}{c}} + M(a_1)^p e^{-(\alpha + \frac{1}{\lambda})a_1} = (N - 1)\left(\frac{a_e}{c}\right)^p e^{-\alpha \frac{a_e}{c}} + M a_e^p e^{-(\alpha + \frac{1}{\lambda})a_e}, \quad (\text{A.3})$$

$$N\left(\frac{a_2}{c}\right)^p e^{-\alpha \frac{a_2}{c}} + M(a_2)^p e^{-(\alpha + \frac{1}{\lambda})a_2} = N\left(\frac{a_e}{c}\right)^p e^{-\alpha \frac{a_e}{c}} + (M - 1)a_e^p e^{-(\alpha + \frac{1}{\lambda})a_e}. \quad (\text{A.4})$$

As 2 equações, relacionadas à parametrização, são (referentes a equação 2.2):

$$a_1^* = \frac{q(a_1 - a_e)}{l} \quad (\text{A.5})$$

$$a_2^* = \frac{q(a_2 - a_e)}{l} \quad (\text{A.6})$$

Basta agora resolver as 5 equações A.2, A.3, A.4, A.5 e A.6, associadas às 5 variáveis desconhecidas a_1 , a_2 , a_1^* , a_2^* e α . Algumas equações são não-lineares, o que impede uma solução analítica: mas existem métodos numéricos poderosos hoje que permitem que este sistema de equações seja resolvido rapidamente.

Para a reprodução dos valores de α encontrados no artigo de Smith *et. al.* (1991), usamos o método de Newton-Raphson para sistemas de equações não-lineares (Press *et. al.* (1992)). Resolvemos, assim, este sistema de 5 equações. Os α 's calculados foram os dos seguintes elementos: Ag, Au, Cu, Ni e Pd. O valor da energia de formação do buraco de cada elemento foi retirado do artigo de Smith *et. al.* (1991). Os resultados obtidos por nós estão na tabela A.1 para esses 5 elementos. Como pode ser observado, nossos resultados quase não diferiram dos resultados encontrados por Smith *et. al.* (1991), com o desvio máximo sendo menor que 0.1% do valor da literatura.

Tabela A.1: Comparação do valor de α calculado por nós seguindo a metodologia apresentada nesta seção (NP) com o valor encontrado na literatura para 5 elementos: Ag, Au, Cu, Ni e Pd.

Estrutura	Smith <i>et. al.</i> (1991) (\AA^{-1})	NP (\AA^{-1})
Ag	3.337	3.335
Au	4.339	4.339
Cu	2.935	2.935
Ni	3.016	3.015
Pd	3.612	3.612

Seguindo este procedimento, determina-se o parâmetro α de qualquer elemento metálico ou semiconductor, desde que na literatura encontremos o valor da energia de formação de um buraco deste sólido.

Para ficar livre da necessidade de se saber a energia de formação de um buraco, uma nova maneira de se calcular α foi sugerida por Bozzolo *et. al.* (1998). Nesta nova metodologia, nota-se primeiramente que a energia máxima de formação de um defeito é idêntica a energia de coesão de equilíbrio do cristal. α é calculado exigindo

que o defeito mais energético possível em um cristal (dado pelo maior valor possível do lado direito da equação 3.5) aumente a energia deste em um valor igual sua energia de coesão de equilíbrio por átomo. Dessa forma, o parâmetro α passa a ser função dos parâmetros ξ , a_e , p , l e λ já definidos. Este método alternativo não será apresentado nesta dissertação, por não ter sido testado pelo autor.

Apêndice B

Cálculo do parâmetro Δ_{AB}^{quim} e Δ_{BA}^{quim}

Grande parte dos métodos de simulação de materiais usam potencias de interação para reproduzir a interação de dois átomos. No método BFS, é um dos parâmetros que descreve o átomo em sua situação de equilíbrio (no caso, o α) que é perturbado para levar em conta a presença de um defeito químico. No apêndice A, mostramos como o parâmetro α pode ser calculado. Neste apêndice, vamos mostrar qual deve ser a correção deste parâmetro quando átomos de diferente espécie atômica interagem.

De acordo com as equações 3.13 e 3.12, apenas os parâmetros de correção Δ_{ij}^{quim} e Δ_{ji}^{quim} são os responsáveis por corrigir o parâmetro de interação elétrica α . Portanto, o cálculo destes parâmetros deve ser feito com muita precisão. Como no método BFS a interação ocorre sempre aos pares de átomos, precisamos apenas calcular os parâmetros Δ^{quim} entre os pares de átomos, i.e., as diferentes combinações de elementos possíveis. Para um cristal ternário ABC por exemplo, precisamos dos valores de Δ_{AB}^{quim} , Δ_{BA}^{quim} , Δ_{AC}^{quim} , Δ_{CA}^{quim} , Δ_{BC}^{quim} e Δ_{CB}^{quim} . De uma forma geral, para um cristal com n componentes, precisamos de $2n$ parâmetros Δ^{quim} . Mas, uma vez calculados, estes parâmetros são constantes, completamente transferíveis a outros problemas.

No cálculo dos parâmetros de interação química entre dois átomos A e B, as energias de solução no limite de diluto (A (B) diluído em uma liga sólida composta apenas de átomos de tipo B (A)) de cada elemento são necessárias. Esses valores podem ser determinados experimentalmente, e uma tabela pode ser encontrada no

livro de Hurtgren (1973).

Antes de apresentarmos o formalismo para o cálculo dos parâmetros Δ^{quim} , vamos mostrar e comentar os nossos resultados. Similarmente ao cálculo do parâmetro α , nosso problema está em achar a solução de um sistema de 6 equações não-lineares com 6 variáveis, entre elas os dois parâmetros Δ_{AB}^{quim} e Δ_{BA}^{quim} desejados. Resolvemos o sistema de equações pelo método de Newton-Raphson, usando os valores para a energia de solução no limite de diluto da referência Bozzolo *et. al.* (1992b), e obtemos os parâmetros Δ^{quim} desejados. A tabela B.1 mostra o desvio dos valores obtidos por nós com relação aos valores apresentados na mesma referência.

Tabela B.1: Comparação de alguns valores de Δ_{BA}^{quim} e Δ_{AB}^{quim} obtidos por nós e pelos apresentados na referência Bozzolo *et. al.* (1992b). Os valores mostram os desvios em porcentagem dos valores da referência.

A / B	Ag	Au	Cu	Ni	Pd	Pt
Ag	-	6%	0%	-	4%	-
Au	3%	-	2%	0%	4%	-
Cu	4%	0%	-	-	3%	2%
Ni	-	1%	-	-	1%	0%
Pd	10%	0%	3%	9%	-	-
Pt	-	-	3%	2%	-	-

Diferentemente do parâmetro α , os parâmetros Δ^{quim} calculados por nós tiveram um desvio maior quando comparados com os da literatura. Uma possível explicação para este desvio está no fato de, depois de se calcular o parâmetro Δ^{quim} da forma que será apresentada nesta seção, um ajuste ser geralmente feito. Neste ajuste, muda-se o valor dos parâmetros Δ_{BA}^{quim} e Δ_{AB}^{quim} para que a curva de energia de formação de soluções sólidas de dois elementos em função da concentração de cada elemento, encontradas no livro Hurtgren (1973), seja reproduzida com maior precisão.

Um exemplo deste tipo de processo pode ser encontrado na figura B.1, onde mostramos o ajuste feito por Légaré (1998) para o sistema PtCo(0001). Os valores iniciais dos parâmetros Δ_{PtCo}^{quim} e Δ_{CoPt}^{quim} , que deram origem aos círculos do gráfico da figura B.1, foram ajustados para que as medidas experimentais (triângulos) fossem melhor reproduzidas. Os novos parâmetros estão representados por quadrados.

A metodologia detalhada para o cálculo dos parâmetros Δ^{quim} não foi encontrada na literatura pelo autor desta dissertação. Apenas algumas informações foram encontradas nos artigos de Bozzolo *et. al.* (1992a) e Bozzolo *et. al.* (1992c). Apresentaremos a seguir de forma sucinta o formalismo no qual o cálculo se baseia, e, posteriormente, a metodologia seguida por nós.

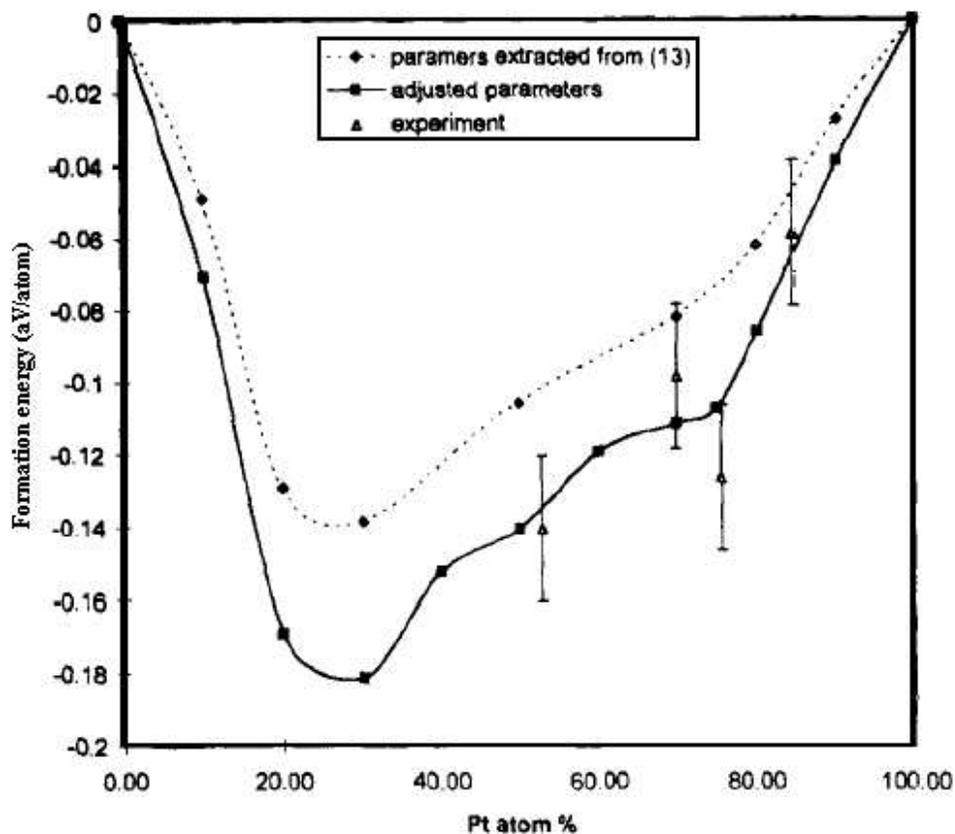


Figura B.1: Calculado os parâmetros Δ_{PtCo}^{quim} e Δ_{CoPt}^{quim} , um ajuste é feito (i.e., varia-se o valor destes parâmetros) para reproduzir com mais precisão algum resultado experimental disponível (neste caso, a energia de formação da solução em função da concentração). Mostramos 3 curvas para a energia de formação de soluções sólidas binárias de PtCo: os triângulos são resultados experimentais; os círculos são os resultados com os parâmetros Δ^{quim} calculados; os quadrados são os resultados após os valores dos parâmetros Δ^{quim} terem sido ajustados. O gráfico foi retirado do artigo de Légaré (1998), onde podemos encontrar a referência 13(ver legenda) que apresenta valores para as energias de solução de diluto de Pt em Co e de Co em Pt, usados na determinação dos parâmetros Δ^{quim} destes dois elementos.

B.1 Formalismo

O modelo teórico seguido na determinação dos parâmetros Δ^{quim} é o de Connolly-Williams (Connolly *et. al.* (1983)). Nele, a energia de uma liga binária desordenada AB é calculada somando-se uma contribuição de n tipos de clusters de simetria fixa, cada um descrevendo um determinado arranjo atômico. Mostraremos aqui qual as equações necessárias para o cálculo dos parâmetros Δ^{quim} para cristais com simetria cúbica de corpo centrada(*bcc*) e cúbica de face centrada(*fcc*), pois são simetrias muito comuns entre metais, e cuja a determinação dos parâmetros Δ^{quim} é mais simples. Para estas duas simetrias, podemos considerar apenas clusters de geometria tetraédrica, que são formados por 4 átomos primeiros vizinhos um do outro, restringindo o número possível de clusters a cinco($n=5$) (Connolly *et. al.* (1983)). Esta aproximação, é conhecida como aproximação tetraédrica.

Dentro da aproximação tetraédrica, os compostos ordenados $A_m B_{4-m}$, com m variando de 0 a 4, são suficientes para descrever qualquer cristal (como o tetraedro é composto por apenas 4 átomos, temos apenas 5 possibilidades para sua composição). O valor de m determina a composição de cada tetraedro, e as diferentes distribuições dos átomos no tetraedro para cada composição são denominadas estruturas. Dependendo da simetria do cristal, temos uma ou mais estruturas correspondendo a cada valor de m . Para uma descrição completa das células unitárias e as estruturas relacionadas a elas em diversos materiais de diversas simetrias, sugerimos os artigos de Kanamori *et. al.* (1977) e Sluiter *et. al.* (1989).

Para um cristal com simetria *bcc*, representamos na figura B.2 o tetraedro que originará as 5 estruturas ordenadas referentes a cada valor de m . Quando $m=0$ ($m=4$), o tetraedro é composto apenas de átomos do tipo B(A). Para $m=1$ ($m=3$), o tetraedro tem a composição AB_3 (A_3B), e a estrutura é denominada DO_3 (fig. B.2a). Para $m=2$, temos duas distribuições diferentes dos átomos, i.e., duas estruturas correspondentes a mesma composição AB: a B2(fig. B.2b) e a B32(fig. B.2c). Apresentamos na tabela B.2 o número de vizinhos de cada átomo do tetraedro para as 3 estruturas diferentes, a DO_3 , a B2 e a B32.

Para um cristal com simetria *fcc*, representamos na figura B.3 o tetraedro que originará as 5 estruturas ordenadas referentes a cada valor de m . Novamente, quando $m=0$ ($m=4$), o tetraedro é apenas composto por átomos de tipo atômico B(A). Para $m=1$ ($m=3$), a composição AB_3 (A_3B) tem estrutura $L1_2$ (fig. B.3a), e para $m=2$ temos apenas uma estrutura relacionada a composição AB, a $L1_0$ (fig. B.3b). Assim como foi feito para a simetria *bcc*, colocamos na tabela B.2 o número de vizinhos de cada átomo para as 2 estruturas diferentes, a $L1_2$ e a $L1_0$.

Com as simetrias *bcc* e *fcc* caracterizadas, podemos determinar a energia de

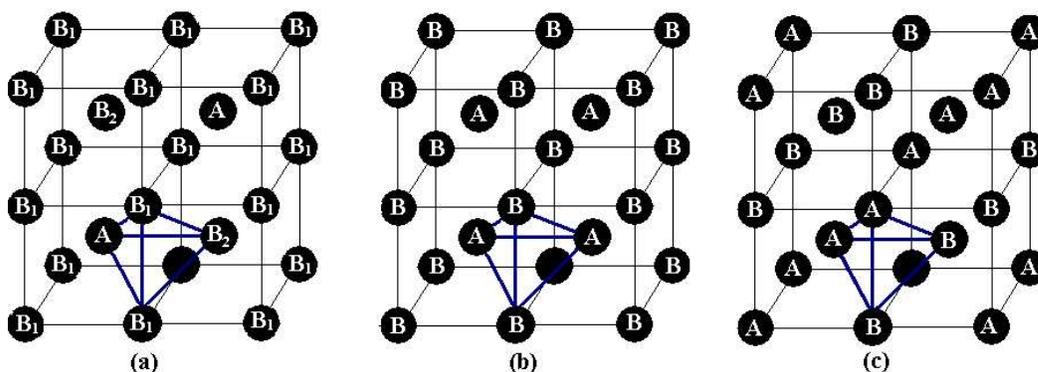


Figura B.2: Três estruturas diferentes para a simetria bcc . A estrutura DO_3 representada em A se refere a composição AB_3 , e as estruturas B2 e B32 em (b) e em (c), respectivamente, são referentes a estrutura AB: a diferença entre elas está na disposição dos átomos A e B, que reflete em um número de vizinhos diferente, como mostra a tabela B.2.

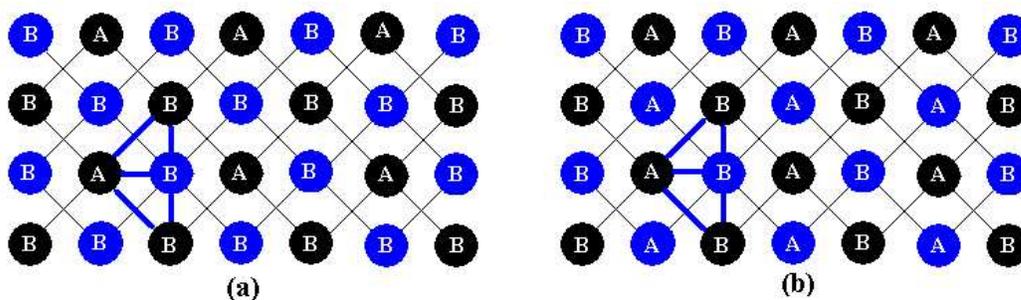


Figura B.3: Estruturas $L1_2$ em (a) e $L1_0$ em (b) referentes composição AB_3 e AB do tetraedro em azul, respectivamente. Átomos em cinza estão em outro plano. Analisando esta figura, retiramos o número de vizinhos de cada átomo como mostrado na tabela B.2

Tabela B.2: Para cada estrutura das figuras B.2 e B.3, temos um número de vizinhos associado a cada átomo i . $N_{xx}(N_{xy})$ é o número de primeiros vizinhos de mesma(diferente) espécie atômica que i . $M_{xx}(M_{xy})$ é o número de segundos vizinhos de mesma(diferente) espécie atômica que i . As células unitárias podem ser encontradas na referência Kanamori *et. al.* (1977) e Bozzolo *et. al.* (1992c).

Estrutura	Comp.	Átomo i	N_{xx}	N_{xy}	M_{xx}	M_{xy}
DO_3	$AB_3(A_3B)$	A	0	8	0	6
		B_1	4	4	6	0
		B_2	8	0	6	0
B2	AB	A	0	8	6	0
		B	0	8	6	0
B32	AB	A	4	4	6	0
		B	4	4	6	0
$L1_2$	AB_3	A	0	12	6	0
		B	8	4	6	0
$L1_0$	AB	A	4	8	6	0
		B	4	8	6	0

qualquer solução sólida binária AB de simetria *bcc* ou *fcc*. Pela teoria de Connolly-Williams (Connolly *et. al.* (1983)), a energia de formação $\Delta E_D(a, x)$ de um composto desordenado A_xB_{1-x} , sendo x a concentração de átomos de tipo A e a o parâmetro de rede, é dada por:

$$\Delta E_D(a, x) = \sum_m c_m(x) \Delta E_m(a), \quad (\text{B.1})$$

com $c_m = \binom{4}{m} x^m (1-x)^{(4-m)}$ (para a simetria *fcc*) e $\Delta E_m(a)$ sendo a energia de formação das estruturas ordenadas referentes a cada valor de m . Para a simetria *bcc*, o valor de c_m muda dependendo de qual estrutura (B32 ou B2) usamos, onde detalhes e valores podem ser encontrados no artigo de Bozzolo *et. al.* (1992c).

A energia de formação $\Delta H(x)$ de um cristal em equilíbrio (i.e., que atingiu o mínimo na energia) varia com a concentração x de átomos A, e é dado pelo valor mínimo de $\Delta E_D(a, x)$ com relação a a , de forma que:

$$\Delta H(x) = \Delta E_D(a_{ot}, x) = \sum_m c_m(x) \Delta E_m(a_{ot}), \quad (\text{B.2})$$

sendo a_{ot} o valor de a que minimiza $\Delta E_D(a, x)$.

Sendo a energia de coesão de equilíbrio do átomo A igual a $\xi_A = E_4(a_{e,A})$ e do átomo B igual a $\xi_B = E_0(a_{e,B})$, temos que a energia de formação de um cristal ordenado de composição A_mB_{4-m} de parâmetro de rede a vale (Connolly *et. al.* (1983))

$$\Delta E_m(a) = E_m(a) - \frac{m}{4}E_4(a_{e,A}) - (1 - \frac{1}{4}m)E_0(a_{e,B}) , \quad (\text{B.3})$$

sendo $a_{e,A}$ e $a_{e,B}$ o parâmetro de rede de equilíbrio do átomo A e B, respectivamente. $E_m(a)$ é a energia do cristal de parâmetro de rede a onde sua célula unitária é um tetraedro de composição A_mB_{4-m} . Seu valor pode ser completamente determinado através do método BFS, exceto pelos parâmetros Δ_{BA}^{quim} e Δ_{AB}^{quim} .

A energia de formação ΔH do composto desordenado A_xB_{1-x} está relacionada com as energias de solução E_{AB} e E_{BA} pela equação (Hurtgren (1973))

$$E_{AB} = -\frac{\partial \Delta H}{\partial x} \Big|_{x=1} , \quad E_{BA} = \frac{\partial \Delta H}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (\text{B.4})$$

Para $x \rightarrow 1$, temos um cristal composto apenas de átomos de tipo atômico A. Da equação B.2, para $a_{ot} = a_A$, podemos escrever que:

$$E_{AB} = -\frac{\partial \Delta H}{\partial x} \Big|_{x=1} = -\sum_m \frac{\partial c_m(x)}{\partial x} \Big|_{x=1} \Delta E_m(a_A) , \quad (\text{B.5})$$

Um raciocínio análogo pode ser feito para E_{BA} , e sua expressão vale:

$$E_{BA} = -\frac{\partial \Delta H}{\partial x} \Big|_{x=0} = -\sum_m \frac{\partial c_m(x)}{\partial x} \Big|_{x=0} \Delta E_m(a_B) . \quad (\text{B.6})$$

Determinamos então a energia de formação de estruturas ordenadas (a equação B.3) usando o método BFS. O lado direito das equações B.5 e B.6 estará determinado exceto pelos dois parâmetros Δ^{quim} que queremos saber. Mas o lado esquerdo destas mesmas equações são conhecidos, supondo que saibamos os valores de E_{AB} e E_{BA} . Assim, determinamos os parâmetros Δ^{quim} . Enfatizamos aqui a importância da geometria de cada sistema no cálculo destes parâmetros. Como exemplo, caso um átomo X, de simetria *fcc* no equilíbrio, fosse depositado em um substrato composto de átomos Y distribuídos numa simetria *bcc*, precisaríamos calcular os parâmetros Δ_{YX}^{quim} e Δ_{XY}^{quim} especialmente para o caso *bcc*. Para o sistema inverso, sendo o substrato composto por X e a impureza Y, teríamos outros valores para Δ_{YX}^{quim} e Δ_{XY}^{quim} . Dessa forma, é necessário que a simetria inicial do sistema já seja determinada antes de aplicarmos o BFS. Esta limitação do método foi corrigida no livro de Bozzolo

(2001), onde uma metodologia para lidar com sistemas com mais de uma simetria foi apresentada. Não apresentaremos aqui esta metodologia, por não ter sido testada por nós e por não termos encontrado na literatura nenhum teste feito pelo próprio autor do livro.

Na ausência de medidas experimentais para as energias de solução no limite de diluto, cálculos *ab initio* podem ser realizados para determinar a energia de formação de determinadas fases ordenadas, que podem ser utilizados no cálculo dos parâmetros Δ^{quim} . Não apresentaremos esta nova metodologia aqui por não ter sido testada pelo autor. Mais detalhes se encontram no artigo de Bozzolo *et. al.* (1998). Alguns valores de Δ^{quim} calculados por métodos *ab initio* pode ser encontrado no trabalho de Gargano *et. al.* (2003).

Referências

- Abel P., Bozzolo G., *Scr. Mater.*, **46**, 557
- Alivisatos A. P., Johnsson K. P., Pend X. G., Wilson T. E., Loweth C. J., Bruchez M. P., Schultz P. G., *Nature (London)*, 1996, **382**, 609
- Aschcroft N.W., Mermin N.D., *SOLID STATE PHYSICS*, 1976, Cornell University
- Baletto F., Mottet C., Fernando R., *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 155420-1
- Baletto F., Ferando R., *Rev. Mod. Phys*, 2005, **77**, 371
- Blaha P., Schwartz P., Sorantin P., Trickey S. B., *Phys. Commun.*, **59**, 399
- Bozzolo G., Ferrante J., Smith J. R., 1992, *Phys. Rev. B*, **45**, 493
- Bozzolo G., Ferrante J., *Phys. Rev. B*, 1992, **46**, 8600
- Bozzolo G., Ferrante J., *Phys. Rev. B*, 1992, **45**, 12 191
- 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
- Canzian A., Mosca H. O., Bozzolo G., *Surf. Sci.*, 2003, **551**, 9-22
- Connolly W. D., Williams A. R., *Phys. Rev. B*, 1983, **27**, 5169
- Demarco G., Garcés J. E., Bozzolo G., *Surf. Sci.*, 2003, **526**, 309-322
- 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
- Funk S., Bozzolo G., Garcés J. E., Burghaus U., Surf. Sci., 2006, **60**, 195-204
- Garcés J. E., Mosca H. O., Bozzolo G. H., Surf. Scie., 2000, **459**, 365
- Garcés J. E., Bozzolo G., 2005, Phys. Rev. B, **71**, 134201
- Gargano P., Mosca H., Bozzolo G., Scr. Mater., 2003, **48**, 695
- Henry C. R., Surf. Sci. Rep., 1998, **31**, 235
- 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
- Kanamori J., Kakehashi Y., J. Phys. (Paris) Colloq., 1977, **38**, C7-274
- Légaré P., Solid State Comm., 1998, **108**, 87-90
- Pearson W. B., HANDBOOK OF LATTICE SPACINGS AND STRUCTURES OF METALS, Pergamon, New York, 1967
- 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
- Raimes S., THE WAVE MECHANICS OF ELECTRONICS IN METALS, North-Holland, 1967, p. 305
- Rose J.H., Smith J.R., Ferrante J., 1983, Phys. Rev. B, **28**, 1835-1845
- Rossi G., Rapallo A., Mottet C., Fortunelli A., Baletto F., Ferrando R., Phys. Rev. Lett., 2004, **93**, 105503-1
- Schurmans M., Luyten J., Creemer c., Bozzolo G., 2005, Phys. Rev. B, **72**, 064202-1
- Smith J. R., Banerjea A., 1987, Phys. Rev. Lett. **59**, 2451
- Smith J. R., Banerjea A., Phys. Rev. B, 1988, **37**, 10411

Sluiter M., Turchi P. E. A., Phys. Rev. B, 1989, **40**, 11 215

Smith J.R., Perry T., Banerjea A., Ferrante J., Bozzolo G., 1991, Phys. Rev. B, **44**, 6444-6465

Vegard L., Z. Phys., 1921, **5**, 17

Vianna J.D.M., Fazzio A., Canuto S., TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS, 2004, Livraria da Física, São Paulo