

Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Um estudo *ab-initio* de propriedades estruturais e mecânicas
de nanofios de óxido de magnésio

Leonardo Sabino dos Santos

Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São Paulo para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Comissão examinadora:

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)

Profa. Dra. Helena Maria Petrilli (IFUSP)

Prof. Dr. Ronei Miotto (UFABC)

São Paulo
2009

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Santos, Leonardo Sabino dos

Um estudo *ab-initio* de propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de óxido de magnésio - São Paulo, 2009.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali

Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Física do Estado Sólido; 2. Física Computacional; 3. Materiais Nanoestruturados - Nanofios; 4. Constante Elástica.

USP/IF/SBI-092/2009

Agradecimentos

À Prof^a. Lucy V. C Assali pela orientação e pela oportunidade de trabalhar em ciência de qualidade.

Aos Profs. João F. Justo Filho e Wanda V. M. Machado pelo acompanhamento do trabalho.

À colega Regina Lélis de Souza pelas dicas de uso do software Quantum Espresso, sem as quais o trabalho teria levado mais tempo.

Ao LCCA (Laboratório de Computação Científica Avançada) da USP pelo acesso a computadores de alto desempenho.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

“Os que só andam muito devagar podem avançar bem mais, se continuarem sempre pelo caminho reto, do que aqueles que correm mas dele se afastam.”

- Descartes

Resumo

Nanofios são estruturas em forma de fio com diâmetros da ordem de nanômetros. Estas estruturas têm sido bastante estudadas ultimamente, pois prometem aplicações tecnológicas na área de eletrônica e sensores. Neste trabalho, foram estudados nanofios finos de óxido de magnésio (MgO) com diâmetros de até 2 nm, utilizando cálculos *ab-initio* baseados na Teoria do Funcional da Densidade com uma base de ondas planas. No total foram estudados 12 fios, com diferentes tamanhos e formas. Entre os resultados obtidos, leis de escala são propostas para relacionar as propriedades dos nanofios com o inverso de seus perímetros. Além disso, verificamos que o módulo de elasticidade (ou módulo de Young) dos nanofios é muito maior que o do material sólido. Também construímos um modelo que relaciona a estabilidade dos nanofios com o número de vizinhos de cada átomo.

Abstract

Nanowires are structures in the shape of wires with diameters on the order of nanometers. These structures have been widely studied recently, as they are promising candidates for technological applications in electronic components and sensors. In this work, we have studied very thin magnesium oxide (MgO) nanowires with diameters below 2 nm through Density Functional Theory-based *ab-initio* calculations with a plane wave basis set. A total of 12 nanowires of different sizes and shapes was studied. Among the obtained results, we have described scaling laws that relate the nanowire properties to the inverse of the wire perimeter. Moreover, we have found that the nanowires' elasticity modulus (or Young modulus) is much larger than that of the solid material. We have also built a model that relates the stability of these nanowires to the number of neighbors of each atom.

Sumário

1	Introdução	1
2	Metodologia	5
2.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	6
2.2	Teoria do funcional da densidade (DFT)	7
2.2.1	Os teoremas de Hohenberg-Kohn	7
2.2.2	As equações de Kohn-Sham	9
2.2.3	Comparação entre DFT e Hartree-Fock	13
2.3	Base de ondas planas	14
2.4	Integração na zona de Brillouin e o método de Monkhorst-Pack	17
2.5	Pseudopotenciais	19
2.6	Convergência do cálculo com ondas planas	24
3	Elasticidade de nanofios	27
3.1	Revisão da literatura	28
3.2	A equação de estado para deformação uniaxial	29
3.3	Área de um nanofio	32
3.4	Cálculo do módulo de elasticidade	34
4	Óxido de magnésio	39
4.1	Estrutura cristalina	39

4.2	Resultados para o cristal de MgO	40
4.2.1	Convergência e estrutura eletrônica	41
4.2.2	Propriedades mecânicas	46
5	Resultados	51
5.1	Testes de convergência	52
5.2	Cálculo do módulo de elasticidade	56
5.3	Resultados	60
5.3.1	Geometria e energia total	60
5.3.2	Estrutura eletrônica	63
5.3.3	Módulo de elasticidade	65
5.4	Análise	66
5.4.1	Leis de escala	66
5.4.2	Módulo de elasticidade e comprimento das ligações	73
5.4.3	Modelo para a estabilidade relativa	73
6	Conclusão	77
A	Método de Hartree-Fock	79

Capítulo 1

Introdução

Nanofios são estruturas em forma de fio com diâmetros da ordem de nanômetros. Podem ser produzidos a partir de diversos materiais, entre metais como a prata e o ouro, semicondutores como o silício [1] e isolantes. Seu diâmetro pode abranger de uns poucos átomos até centenas de átomos. O interesse científico em nanofios deve-se, primeiramente, ao efeito de confinamento quântico dos elétrons, que ocorre devido às pequenas dimensões do fio e pode gerar novos fenômenos de interesse científico. Outro fato de interesse é que sua razão superfície lateral/volume é extremamente alta, o que faz com que efeitos de superfície predominem sobre efeitos volumétricos.

Já existem diversas aplicações em fase de estudo para nanofios como, por exemplo, a montagem de transistores de efeito de campo usando nanofios semicondutores dopados [2] ou o uso de nanofios com superfície reativa como sensores capazes de detectar moléculas individuais, com aplicações na biologia e medicina [3].

A possibilidade recente de crescer nanofios de MgO abriu novas aplicações para esse material na área de nanotecnologia. Diferentes métodos têm sido usados para sintetizar nanofios de MgO [4, 5], entre eles o método VLS (vapor-liquid-solid) [4], que consiste em depositar uma fina camada de ouro sobre um substrato, que então é aquecido, fundindo o ouro, que forma gotículas. As gotículas servem como catali-

sador para o crescimento dos fios, a partir de reagentes que são introduzidos em fase gasosa. Análises feitas por microscopia eletrônica mostram que os nanofios crescidos por esse método são cristalinos, de seção transversal quadrada com lado, geralmente, entre 5 e 25 nm. A direção de crescimento dos fios é a $\langle 100 \rangle$. Quando se usa um substrato de silício, o crescimento dos fios é desordenado; no entanto, quando se usa um substrato de MgO cristalino, os fios crescem epitaxialmente com o substrato, de forma auto-organizada e alinhados na direção vertical, como mostrado na figura 1.1. Estes nanofios já foram utilizados como molde ou gabarito para a construção de estruturas *core-shell*, por exemplo, depositando-se uma camada de ZnO sobre os nanofios de MgO [6]. Este método combina a facilidade de crescer nanofios de MgO com as propriedades ópticas do ZnO. Com o mesmo processo podem ser criadas estruturas na forma de nanofios a partir de outros materiais, para os quais o crescimento direto na forma de nanofios não seja possível. Nanofios de MgO também

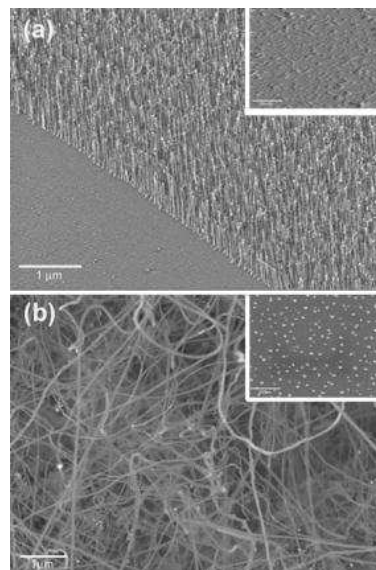


Figura 1.1: (a) Nanofios crescidos em substrato de MgO, alinhados verticalmente. (b) Nanofios desordenados, crescidos em substrato de Si. Os detalhes mostram as nanopartículas de ouro antes do processo de crescimento. Figura extraída do trabalho de G. Kim *et al.* [4]

poderiam ser úteis em aplicações de catálise, devido à sua elevada área de superfície.

Neste trabalho, fizemos um estudo teórico de nanofios de óxido de magnésio (MgO), um material isolante de *band gap* largo. Por esse motivo, as características elétricas e de luminescência do MgO são de menor importância e, portanto, limitamos nosso estudo às propriedades estruturais e mecânicas.

Trabalhamos com cálculos *ab-initio*, que são cálculos que não necessitam de dados empíricos em sua parametrização, dependendo exclusivamente dos princípios da mecânica quântica para fornecer uma resposta. Trabalhamos dentro do contexto da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), a teoria mais utilizada para cálculos *ab-initio* em sólidos. No capítulo 2, faremos uma exposição do método de cálculo utilizado neste trabalho, que utiliza uma base de ondas planas e pseudopotenciais. Faremos também uma breve comparação de DFT com o método de Hartree-Fock, outro método para fazer cálculos *ab-initio*, que tem importância histórica e aplicações importantes na área de química quântica.

Com vista ao nosso interesse em propriedades mecânicas, desenvolvemos no capítulo 3 um modelo teórico que permite calcular o módulo de elasticidade de nanofios a partir dos resultados de cálculos de energia total.

No capítulo 4 apresentamos o óxido de magnésio, suas características físicas, bem como técnicas atuais encontradas na literatura para a produção de nanofios deste material. Também executamos uma série de cálculos, para verificar a convergência e aplicabilidade de nossos métodos de cálculo a esse material.

No capítulo 5, apresentamos nossos resultados para três famílias de nanofios. Cada família representa um diferente formato de nanofio, com diferentes facetas, e inclui fios de diversos tamanhos. Apresentamos os resultados dos cálculos, incluindo a geometria de equilíbrio, comparações de estabilidade relativa, a determinação do módulo de elasticidade, bem como a análise destes resultados.

O capítulo 6 contém as conclusões finais.

Capítulo 2

Metodologia

As equações da mecânica quântica podem ser resolvidas exatamente apenas para sistemas com um único elétron, como o átomo de hidrogênio (H) ou a molécula ionizada de hidrogênio (H_2^+). Para resolver a equação de Schrödinger para sistemas com mais de um elétron, é necessário introduzir aproximações. Ao longo dos anos, vários métodos de aproximação foram desenvolvidos para resolver sistemas de muitos elétrons. Estes métodos são aplicáveis a átomos, moléculas e sólidos (com algumas restrições).

Neste capítulo apresentamos a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, ou DFT), na qual se baseia o método de cálculo utilizado neste trabalho.

Resultados destes cálculos de estrutura eletrônica nos permitem prever muitas propriedades dos materiais, entre elas:

- estrutura (distâncias entre átomos e ângulos de ligação);
- condutividade elétrica;
- espectro de absorção e emissão óptica;
- propriedades magnéticas.

2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Todo o desenvolvimento deste capítulo utiliza a *aproximação de Born-Oppenheimer* [7]. Resumidamente, isto significa que os núcleos atômicos são considerados fixos quando resolvemos a equação de Schrödinger para os elétrons; sob estas condições, a energia cinética dos núcleos é desprezada e a energia potencial referente à repulsão coulombiana núcleo-núcleo é uma constante.

O operador Hamiltoniano de um átomo, molécula ou sólido tem 5 termos:

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

que são, respectivamente, a energia cinética dos núcleos (\hat{T}_N), dos elétrons (\hat{T}_e) e a interação coulombiana elétron-núcleo (\hat{V}_{Ne}), elétron-elétron (\hat{V}_{ee}) e núcleo-núcleo (\hat{V}_{NN}). A massa dos núcleos é considerada suficientemente grande para que seu movimento seja muito mais lento que o dos elétrons, por isso a parte eletrônica pode ser resolvida separadamente da parte nuclear. Escrevemos o Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.2)$$

e obtemos as autoenergias e funções de onda eletrônicas:

$$\hat{H}_{ele} \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_{ele}(\mathbf{R}) \Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.3)$$

onde \mathbf{r} representa as coordenadas eletrônicas e \mathbf{R} representa as coordenadas nucleares. A notação $\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ (com ponto e vírgula) indica que as soluções do sistema eletrônico dependem *parametricamente* das coordenadas dos núcleos.

De posse da solução do problema eletrônico para um conjunto de pontos \mathbf{R} ,

podemos resolver a parte nuclear:

$$\hat{H}_{nucl} \Phi(\mathbf{R}) = E \Phi(\mathbf{R}) \quad (2.4)$$

onde o Hamiltoniano nuclear é

$$\hat{H}_{nucl} = \hat{T}_N + \hat{E}_{ele}(\mathbf{R}) \quad (2.5)$$

A energia do sistema eletrônico $E_{ele}(\mathbf{R})$ passa a ser o *potencial externo* para o movimento dos núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica os cálculos de estrutura eletrônica ao permitir que as equações eletrônicas sejam resolvidas sem considerar o movimento nuclear. Ela é geralmente válida em situações onde a correlação eletrônica e as interações elétron-fônon não são grandes.

2.2 Teoria do funcional da densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade foi desenvolvida na década de 60 por Hohenberg e Kohn [8] e Kohn e Sham [9]. Desde então, esta abordagem tornou-se a mais usada para para cálculo de estrutura eletrônica em sólidos. Há várias referências na literatura sobre DFT, entre elas a *Nobel Lecture* do próprio Walter Kohn [10] e também o trabalho de Klaus Capelle [11]. A derivação abaixo segue o tratamento desta última referência.

2.2.1 Os teoremas de Hohenberg-Kohn

Hohenberg e Kohn [8] desenvolveram a teoria do funcional da densidade, provando dois teoremas que estabelecem que as propriedades eletrônicas de um sistema de N elétrons podem ser obtidas em função da densidade eletrônica, definida como

a densidade de probabilidade de se encontrar elétrons em determinado volume do espaço. Na teoria do funcional da densidade, a densidade eletrônica, e não a função de onda, é considerada a grandeza fundamental.

A primeira teoria quântica a usar a densidade eletrônica como grandeza fundamental foi o modelo do átomo de Thomas-Fermi [12, 13], publicado em 1927 e 1928. Este modelo era rudimentar e incapaz de descrever ligações atômicas, o que o tornava muito limitado para cálculos práticos, mas no entanto foi um precursor importante para o desenvolvimento dos fundamentos de DFT por Hohenberg e Kohn. Outro método precursor da DFT foi o método de Hartree-Fock, apresentado no apêndice A.

Segundo o primeiro teorema de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ determina de maneira única o potencial externo $v_{ext}(\mathbf{r})$ a que o sistema está sujeito. Dizemos que v_{ext} é um *funcional* da densidade eletrônica, indicado por $v_{ext}[n(\mathbf{r})]$. Sabendo que o potencial externo determina a solução exata Ψ do sistema (através da equação de Schrödinger), concluímos que a densidade eletrônica determina de maneira única a solução exata do sistema e conseqüentemente o valor de todos os observáveis (veja esquema na figura 2.1). Ou seja, a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ contém tanta informação quanto a função de onda completa ($3N$ -dimensional) do sistema.

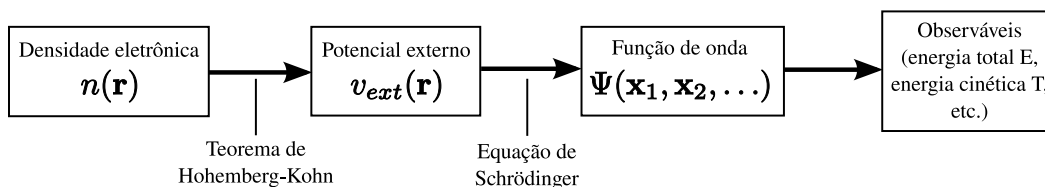


Figura 2.1: Diagrama mostrando dependências entre grandezas. O teorema de Hohenberg-Kohn mostra que a função de onda e todos os observáveis do sistema são determinados indiretamente pela densidade eletrônica (dizemos que são *funcionais da densidade*).

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn diz que a energia do estado fundamental do sistema obedece ao princípio variacional: Seja n_0 a densidade eletrônica do estado fundamental e $E[n_0]$ a energia correspondente. Qualquer outra densidade eletrônica n' resulta em uma energia mais alta, tal que $E[n_0] \leq E[n']$. Isto também é válido quando o estado fundamental é degenerado. Neste caso n_0 pode ser qualquer uma das densidades eletrônicas dos estados degenerados.

Os teoremas de Hohenberg-Kohn são teoricamente exatos. No entanto, por si só não oferecem uma forma prática de calcular $n(\mathbf{r})$ para sistemas de interesse. Esse método prático foi apresentado em um trabalho posterior de Kohn e Sham, que utiliza funções de onda de um elétron.

2.2.2 As equações de Kohn-Sham

Seja um sistema de N elétrons (um sólido, molécula ou átomo). O hamiltoniano é o seguinte:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2}_{\hat{T}} - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{v_{ext}} + \underbrace{\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{U}} \quad (2.6)$$

onde evidenciamos os três termos: o da energia cinética \hat{T} , o do potencial externo v_{ext} , que é formado pelas interações elétron-núcleo em átomos, moléculas e sólidos, e o da repulsão colombiana elétron-elétron \hat{U} .

A energia total do sistema é $E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$. Pelos teoremas apresentados na seção anterior e ilustrados na figura 2.1, sabemos que a energia total é um funcional da densidade, e portanto a indicamos por $E[n]$. Temos:

$$E[n] = T[n] + V_{ext}[n] + U[n] \quad (2.7)$$

Podemos reescrever a energia total em termos dos funcionais:

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + U_H[n] + E_{xc}[n] \quad (2.8)$$

O termo $T_s[n]$ na equação acima é o funcional da energia cinética de um sistema de elétrons *não-interagentes* (ou seja, despreza-se a interação entre os elétrons ao calculá-la). A expressão de $T_s[n]$ será mostrada mais abaixo. O funcional $V_{ext}[n]$ (equivalente à energia de interação com o potencial externo $\langle \Psi | v_{ext} | \Psi \rangle$) é escrito em função da densidade eletrônica como:

$$V_{ext}[n] = \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.9)$$

O termo $U_H[n]$, chamado *funcional de Hartree*, representa parte da energia de interação entre os elétrons:

$$U_H[n] = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (2.10)$$

O termo $E_{xc}[n]$ é chamado *funcional de exchange (troca) e correlação*. A equação (2.8) é na verdade uma *definição* de $E_{xc}[n]$. Identificamos na energia total os três termos $T_s[n]$, $V_{ext}[n]$ e $U_H[n]$, que podem ser expressos em uma forma conhecida em função da densidade eletrônica. A energia restante, definida pela diferença entre a energia total e esses três termos conhecidos, é chamada de $E_{xc}[n]$.

Até o momento estivemos trabalhando exclusivamente com a densidade eletrônica. No entanto, para resolver o sistema, Kohn e Sham escreveram a densidade eletrônica total como soma de densidades $|\varphi_i|^2$, onde os φ_i têm a forma matemática de funções de onda de uma partícula:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.11)$$

onde a soma em i é sobre os estados ocupados do sistema. A expressão da energia cinética $T_s[n]$ é:

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \varphi_i^*(\mathbf{r}) \nabla_i^2 \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.12)$$

Agora o motivo para escrever a energia total em quatro termos fica evidente. Os três termos $T_s[n]$, $V_{ext}[n]$ e $U_H[n]$ têm expressões simples em função da densidade eletrônica ou da função de onda. O termo de troca e correlação, $E_{xc}[n]$, é muito mais complexo, mas seu valor normalmente é muito menor que o dos demais três termos [11]. Na verdade não existe expressão exata para $E_{xc}[n]$, apenas várias aproximações, que são usadas em aplicações práticas de DFT.

Podemos minimizar o funcional E pelo método variacional, obtendo as conhecidas *equações de Kohn-Sham*:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = E_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

onde v_H é o potencial de Hartree, definido por:

$$v_H(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (2.14)$$

O potencial v_{xc} é derivado da energia de troca e correlação E_{xc} ($v_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n}$), e assim como esta, não tem expressão exata conhecida.

As *equações de Kohn-Sham* (2.13) são a base das aplicações práticas de DFT. Elas são equações do tipo Schrödinger de uma partícula, ou seja, transformamos o problema de N partículas em N problemas aproximados de uma partícula que podem ser resolvidos. Os potenciais do lado esquerdo da equação de Kohn-Sham (v_H e v_{xc}) dependem da densidade $n(\mathbf{r})$. Portanto, ela não tem solução direta e deve ser resolvida por um método *auto-consistente*:

1. inicia-se com uma função tentativa para construir a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$

inicial;

2. a partir desta densidade eletrônica, calculam-se os potenciais v_H e v_{xc} ;
3. resolvem-se as equações (2.13) para obter as funções de onda $\varphi_i(\mathbf{r})$;
4. a partir das funções de onda, calcula-se um novo valor para a densidade eletrônica com a equação (2.11);
5. retorna-se ao passo 2, repetindo o processo até que a convergência seja atingida, dentro de um certo critério.

A repetição deste processo até que se alcance a convergência, ou seja, até que a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ não sofra mais alteração significativa de uma interação para a seguinte, é um processo iterativo chamado método do *campo auto-consistente* (*Self-Consistent Field*, ou SCF), e é usado em praticamente todos os métodos de cálculo de estrutura eletrônica.

No entanto, ainda não sabemos como calcular o funcional de troca e correlação E_{xc} , que não tem expressão exata conhecida, como já foi mencionado. Boas aproximações para este termo são vitais para a qualidade dos cálculos e muito esforço de pesquisa já foi investido para obter aproximações mais precisas, várias das quais podem ser encontradas na literatura: LDA [9], GGA [14], meta-GGA [15], funcionais híbridos como o B3LYP [16, 17], etc.

Neste trabalho usaremos a aproximação LDA (*Local Density Approximation*), a mais simples das aproximações, na qual o funcional de troca e correlação é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3\mathbf{r} e_{xc}^{hom}(n(\mathbf{r})) \quad (2.15)$$

onde e_{xc}^{hom} é energia de troca e correlação por unidade de volume¹ de um *gás de*

¹Esta definição vem da ref. [11]. Muitos autores definem e_{xc}^{hom} como a energia de troca e correlação *por partícula*. Nesse caso a expressão do funcional será diferente.

elétrons de densidade uniforme. A energia de troca do gás de elétrons de densidade uniforme pode ser calculada exatamente, enquanto a energia de correlação é muito mais difícil de obter. Ela foi calculada com precisão por Ceperley e Alder [18] através de métodos Monte Carlo quânticos, e depois parametrizada por Perdew e Zunger [19], sendo esta parametrização usada neste trabalho.

A aproximação LDA é local, ou seja, a energia de troca e correlação em um ponto depende apenas da densidade eletrônica neste ponto, e esperaria-se que ela fosse precisa apenas quando a densidade eletrônica fosse quase homogênea (variação lenta no espaço, aproximando-se de um gás de elétrons de densidade uniforme), mas na prática a LDA produz bons resultados mesmo para sistemas com densidades inhomogêneas, para grandezas tais como geometria, estrutura de bandas e energia total.

Existem aproximações mais sofisticadas, como as aproximações GGA (*Generalized Gradient Approximations*), nas quais o funcional de troca e correlação depende não somente da densidade eletrônica local, mas também do *gradiente* da densidade:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int d^3\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) \quad (2.16)$$

A forma da função f pode ser escolhida, dando origem a diferentes aproximações GGA. Uma das mais utilizadas é a aproximação PBE (de Perdew, Burke e Ernzerhof) [14]. As aproximações GGA *nem sempre* produzem resultados melhores em comparação com a LDA, mas o fazem em algumas situações.

2.2.3 Comparação entre DFT e Hartree-Fock

Apresentamos aqui uma breve comparação entre a Teoria do Funcional da Densidade e o método de Hartree-Fock, outro método para cálculo de estrutura eletrônica descrito no apêndice A. As equações de Kohn-Sham são semelhantes às obtidas pelo

método de Hartree-Fock, no sentido que ambas são baseadas em equações do tipo Schrödinger de uma partícula e aplicáveis a problemas físicos semelhantes. Apresentamos abaixo uma breve comparação dos dois métodos:

- **Tratamento de troca e correlação:** A aproximação de Hartree-Fock inclui o efeito de troca exato, na forma da integral \hat{K} , eq. (A.9), mas não inclui nenhum efeito de correlação. A DFT inclui tanto troca quanto correlação de forma aproximada, através do funcional E_{xc} , e a qualidade da aproximação depende do funcional utilizado.
- **Eficiência computacional:** As equações de Kohn-Sham podem ser resolvidas de forma bem mais eficiente que as de Hartree-Fock, em particular porque a equação de Hartree-Fock contém a integral de troca \hat{K} , que é computacionalmente trabalhosa [11].
- **Aplicabilidade:** A DFT pode ser aplicada para átomos, moléculas e sólidos. A aproximação de Hartree-Fock pode ser aplicado para átomos e moléculas.

2.3 Base de ondas planas

Ao resolver-se as equações de Kohn-Sham, usualmente expandem-se as autofunções em um conjunto de funções de base e trabalham-se com os seus coeficientes. Para cálculos em sólidos, a base de ondas planas (funções da forma $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$) é bastante empregada. A razão disto será exposta a seguir.

Suponha um sistema periódico, por exemplo um sólido cristalino, no qual se define uma célula unitária que se repete periodicamente no espaço. De acordo com o Teorema de Bloch [20], as funções de onda que são autoestados do hamiltoniano deste sistema têm a forma:

$$\varphi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

e a função $u_{i\mathbf{k}}$ possui a periodicidade translacional da rede. Os vetores \mathbf{k} pertencem ao espaço recíproco e definem pontos na Zona de Brillouin. Expandindo $u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ em ondas planas (subentende-se abaixo que os coeficientes $c_{i\mathbf{G}}$ dependem de \mathbf{k}), obtemos:

$$u_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.18)$$

onde os vetores \mathbf{G} são os vetores de translação da rede recíproca do cristal. As ondas planas escritas em função dos vetores \mathbf{G} formam uma base completa. Além disso, elas são os termos da série de Fourier para funções que têm a periodicidade da rede cristalina.

Expandimos o potencial externo igualmente em ondas planas. No caso das equações de Kohn-Sham, os três termos do potencial podem ser expandidos juntos:

$$v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} v_{\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.19)$$

Substituindo as funções $\varphi_{i\mathbf{k}}$ e os potenciais, dados, respectivamente, pelas equações (2.17) e (2.19), na equação de Kohn-Sham (2.13), obtemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \sum_{\mathbf{G}'} v_{\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}'\cdot\mathbf{r}} \right] e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = E_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.20)$$

Calculando o laplaciano e eliminando o fator $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$:

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}'} c_{i\mathbf{G}} v_{\mathbf{G}'} e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{G}')\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.21)$$

Substituindo $\mathbf{G}' = \mathbf{G}'' - \mathbf{G}$:

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{G}''} c_{i\mathbf{G}} v_{\mathbf{G}''-\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}''\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.22)$$

Trocando os índices de soma:

$$\sum_{\mathbf{G}} \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} + \sum_{\mathbf{G}'} \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}'} v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} = E_i \sum_{\mathbf{G}} c_{i\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.23)$$

Usando a ortogonalidade das ondas planas, que obriga que os coeficientes de $e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}$ para cada valor de \mathbf{G} sejam iguais:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 c_{i\mathbf{G}} + \sum_{\mathbf{G}'} v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} c_{i\mathbf{G}'} = E_i c_{i\mathbf{G}} \quad (2.24)$$

A equação (2.24) pode ser colocada na forma matricial:

$$\sum_{\mathbf{G}'} H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} c_{i\mathbf{G}'} = E_i c_{i\mathbf{G}} \quad (2.25)$$

produto da matriz

$$H_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} = v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'} + \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (2.26)$$

pela matriz dos coeficientes $c_{i\mathbf{G}'}$.

A equação (2.25) é uma equação de autovalores na forma $HC = EC$, sendo H a matriz que deve ser diagonalizada para se obter os autovalores E_i do sistema e os coeficientes $c_{i\mathbf{G}}$ que determinam as funções de onda. Com o uso do método auto-consistente, esta diagonalização é repetida várias vezes, atualizando-se o potencial em cada iteração, até que a convergência seja atingida.

A base de ondas planas é infinita, assim como o número de vetores \mathbf{G} da rede recíproca. Para realizar cálculos práticos, é necessário truncar a base para que a dimensão da matriz H seja finita e esta possa ser diagonalizada. O procedimento usual para este truncamento é escolher uma energia máxima, chamada energia de corte (E_{cutoff}), e incluir na base apenas as ondas planas que correspondam a energias menores que esse valor. A energia associada a uma onda plana com vetor de onda

\mathbf{G} é $E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{G}|^2}{2m}$. A energia de corte define um valor máximo para o módulo do vetor de onda:

$$|\mathbf{G}_{\max}|^2 = \frac{2mE_{\text{cutoff}}}{\hbar^2} \quad (2.27)$$

As ondas planas incluídas na base têm vetores de onda contidos em uma esfera de raio $|\mathbf{G}_{\max}|$ no espaço recíproco; portanto, o número de ondas planas incluídas é proporcional a $|\mathbf{G}_{\max}|^3$, que é proporcional a $(E_{\text{cutoff}})^{3/2}$. A escolha da energia de corte determina o tamanho da matriz que precisa ser diagonalizada e, portanto, o custo computacional do cálculo.

É interessante notar que ao expandir os potenciais v_{ext} , v_H e v_{xc} , é necessário usar um número maior de ondas planas do que para descrever as autofunções [21]. Isto porque na equação (2.26) aparece o coeficiente $v_{\mathbf{G}-\mathbf{G}'}$ do potencial, e o vetor $\mathbf{G} - \mathbf{G}'$ pode ter até o *dobro* do módulo do vetor \mathbf{G} , que aparece nos coeficientes das autofunções, na equação (2.18). Duplicar o módulo do vetor equivale a quadruplicar a energia de corte, e portanto multiplicar por oito o número de ondas planas na expansão.

2.4 Integração na zona de Brillouin e o método de Monkhorst-Pack

Quando se resolve o passo 4 do processo auto-consistente descrito na seção 2.2.2, ou seja, o cálculo da densidade eletrônica a partir das autofunções, teríamos que conhecer as funções em todos os estados ocupados do sistema. No caso de um sólido, a soma sobre todos os estados ocupados pode ser substituída por uma integral sobre os pontos \mathbf{k} da primeira zona de Brillouin, já que a densidade de pontos \mathbf{k} permitidos é extremamente alta. No entanto, este procedimento seria inviável, porque cada ponto \mathbf{k} resulta em uma matriz diferente que precisaria ser diagonalizada.

O procedimento de Monkhorst-Pack [22] consiste em aproximar esta integral por uma soma em um número relativamente pequeno de pontos \mathbf{k} (*pontos especiais*) na zona de Brillouin. O número de pontos pode ser variado dependendo da necessidade, sendo normalmente escolhido para atender a critérios de convergência predeterminados. As autofunções resultantes são combinadas em uma soma ponderada para obter a densidade eletrônica, sendo que o peso de cada ponto \mathbf{k} na soma é proporcional ao número de pontos equivalentes a ele pelas operações do grupo de simetria do cristal.

O processo para gerar os pontos \mathbf{k} procede da seguinte forma [21]:

1. Gera-se uma rede de pontos igualmente espaçados na zona de Brillouin. Por exemplo, no caso de um cristal de rede cúbica, podemos usar uma rede de $6 \times 6 \times 6$ pontos igualmente espaçados, totalizando 216 pontos.
2. Aplica-se as operações do grupo de simetria do cristal para determinar os conjuntos de pontos equivalentes por simetria na zona de Brillouin. Como exemplo, a figura 2.2 mostra uma zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com os pontos equivalentes por simetria marcados.
3. Escolhe-se os pontos não-equivalentes (um ponto de cada conjunto de pontos equivalentes por simetria). Na figura 2.2 há 3 desses pontos.
4. Os pesos são definidos como o número de pontos do conjunto de pontos equivalentes dividido pelo número total de pontos da rede. Na figura 2.2 os pesos seriam $\frac{1}{4}$ para os triângulos vazios, $\frac{1}{4}$ para os triângulos preenchidos e $\frac{1}{2}$ para os quadrados.

O método de Monkhorst-Pack é muito adequado para isolantes e semicondutores [21], pois neste caso há apenas bandas completamente ocupadas ou completamente vazias, e as funções a serem integradas são contínuas em \mathbf{k} . No caso de metais,

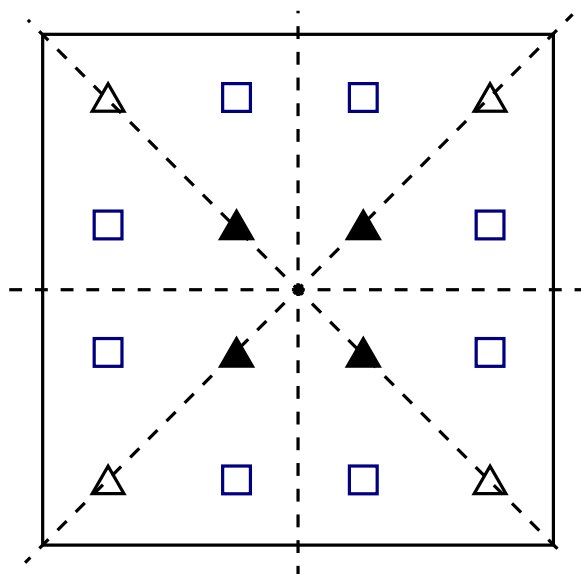


Figura 2.2: Zona de Brillouin em 2 dimensões, quadrada, com uma rede de 4×4 pontos. As operações de simetria são rotações de 90 graus e espelhamentos nas linhas tracejadas. Quadrados, triângulos vazios e triângulos preenchidos representam conjuntos de pontos equivalentes por simetria.

a existência de bandas parcialmente ocupadas faz com que a integral tenha uma descontinuidade na superfície de Fermi, que separa os estados ocupados dos vazios. Devido a esta descontinuidade, a convergência torna-se lenta, mas pode ser acelerada com o *alargamento* (*broadening*) das ocupações: ao invés de se utilizar apenas ocupações 1 e 0 (estados ocupados e desocupados, respectivamente), utilizam-se ocupações fracionárias na proximidade da energia de Fermi, seguindo uma curva gaussiana ou a distribuição de Fermi-Dirac.

2.5 Pseudopotenciais

A base de ondas planas não é muito adequada para descrever funções de onda atômicas que oscilam rapidamente. Como sabemos da mecânica quântica, as funções radiais têm números diferentes de nós (cruzamentos com o eixo r) dependendo de

seus números quânticos n e l . Isso está ilustrado na figura 2.3, que mostra funções atômicas radiais dos tipos 3s, 3p e 3d, sendo que as duas primeiras têm nós e portanto oscilam próximo ao núcleo. Essas funções com oscilações rápidas, ao serem expandidas em ondas planas, necessitam de ondas com pequeno comprimento de onda (grande valor de \mathbf{G}) para que sejam representadas corretamente. Teríamos que aumentar muito a energia de corte, para incluir ondas planas com grande valor de \mathbf{G} , para descrever corretamente o sistema. Esta conclusão é especialmente válida para funções de onda de elétrons de camadas internas, cujas oscilações são muito mais rápidas por estarem concentradas muito próximo ao núcleo.

O uso de pseudopotenciais pode resolver este problema. Nesta técnica, o potencial criado pelo núcleo atômico, que é um potencial coulombiano da forma $\frac{1}{r}$, é substituído por um *pseudopotencial*, que é criado previamente para que tenha determinadas características.

A geração do pseudopotencial começa com um cálculo convencional da estrutura eletrônica do átomo, no qual se obtêm as funções de onda e níveis de energia para

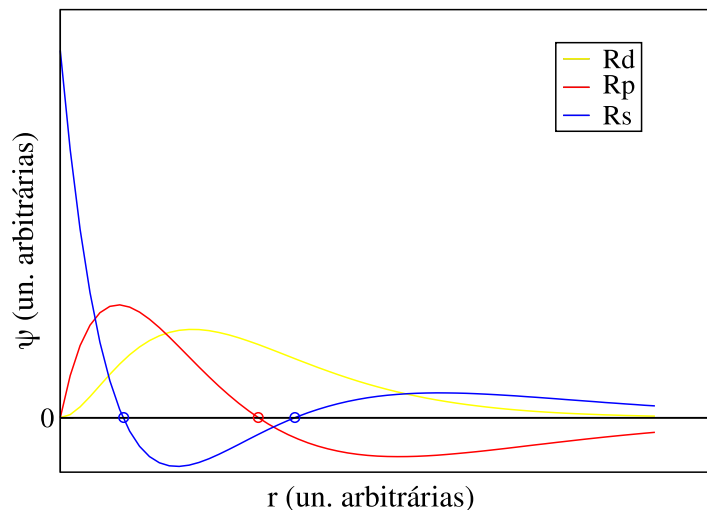


Figura 2.3: Funções radiais 3s, 3p e 3d para átomos hidrogênicos (sem normalização). As funções têm 2, 1 e 0 nós, respectivamente.

o átomo do elemento químico em questão. O pseudopotencial é construído a partir destes resultados de forma que tenha as seguintes propriedades [21]:

1. Os estados de caroço são suprimidos. Na maioria dos casos, apenas os elétrons da camada externa (camada de valência) participam de ligações químicas. Os elétrons das camadas internas, chamados elétrons de caroço, não participam de ligações químicas e seus orbitais permanecem praticamente inalterados, independentemente do ambiente químico onde o átomo é colocado, por estarem localizados mais próximos do núcleo que os orbitais de valência. Por esse motivo, os elétrons de caroço podem ser suprimidos do cálculo e é isso que o pseudopotencial faz, reduzindo o esforço computacional do cálculo. Uma exceção a essa regra são os elétrons d dos átomos dos metais de transição, que participam de ligações químicas, apesar de estarem em uma camada interna, e por esse motivo são incluídos como elétrons de valência na maioria dos cálculos com pseudopotenciais.
2. Para os estados de valência, o cálculo com o pseudopotencial deve resultar nos mesmos autovalores de energia que o cálculo original: $E_{i(PS)} = E_i$
3. As funções de onda obtidas com o pseudopotencial devem ser idênticas às do cálculo original para um raio maior que um certo valor, chamado *raio de corte* (r_c): $\varphi_{(PS)}(r) = \varphi(r)$ para $r > r_c$ (aqui φ representa apenas a parte radial da função de onda). Esta propriedade é essencial para se tratar ligações químicas de forma correta.
4. Para $r < r_c$, as funções de onda obtidas com o pseudopotencial são *suaves*, ou seja, não possuem nós e podem ser descritas por ondas planas de pequeno \mathbf{G} . Esta propriedade permite que se reduza o valor da energia de corte, o que reduz imensamente o esforço computacional do cálculo em relação a um cálculo que não faz uso de pseudopotenciais.

5. A norma da função de onda obtida com o pseudopotencial entre 0 e r_c é a mesma que a da função de onda original. Pseudopotenciais que têm esta propriedade, expressa pela equação abaixo, são chamados de pseudopotenciais de *norma conservada*:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi_{(PS)}^*(r) \varphi_{(PS)}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (2.28)$$

O valor de r_c é escolhido durante a geração do pseudopotencial. A escolha de um raio adequado é fundamental para a *transferibilidade* do pseudopotencial, que é a característica de produzir resultados corretos quando o átomo está em um ambiente químico diferente daquele que foi usado na geração do pseudopotencial.

É interessante mencionar aqui que os pseudopotenciais não são potenciais usuais com a forma $v(\mathbf{r})$; eles consistem de um potencial diferente $v_l(\mathbf{r})$ para cada valor do momento angular l , ou seja, um potencial para orbitais s , outro para orbitais p , e assim por diante. Isto causa certas dificuldades na implementação dos cálculos: a expressão da matriz a ser diagonalizada passa a ser muito mais complexa que aquela dada na equação (2.26). Na referência [21] existe uma descrição detalhada das diferenças na implementação dos cálculos quando se usam pseudopotenciais.

Existem vários métodos disponíveis na literatura para a geração de pseudopotenciais: Troullier-Martins [23], von Barth-Car [24], Rappe-Rabe-Kaxiras-Joannopoulos (RRKJ) [25], entre outros.

Vanderbilt [26] propôs a criação de potenciais que não possuem a propriedade de conservação de norma e, por esse motivo, podem ser tornados muito mais suaves, permitindo reduzir a energia de corte das ondas planas. São os chamados pseudopotenciais *ultrasoft*. A ausência da conservação de norma traz algumas desvantagens [21]: as funções de onda não são normalizadas, a equação de autovalores passa a ter um termo de *overlap* não-diagonal e a expressão da densidade de carga precisa

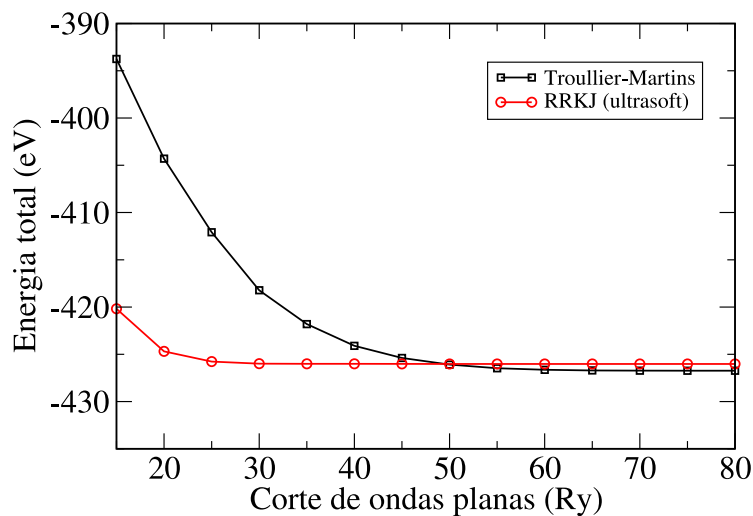


Figura 2.4: Energia total em função da energia de corte para um átomo de oxigênio isolado, com pseudopotencial de norma conservada (preto) e *ultrasoft* (vermelho).

ser corrigida. Na figura 2.4 podemos ver a vantagem do uso de pseudopotenciais *ultrasoft*: fizemos cálculos para um átomo isolado de oxigênio, com dois pseudopotenciais diferentes, um deles Troullier-Martins de norma conservada e o outro RRKJ *ultrasoft*. Podemos ver na figura que a convergência da energia total é obtida com energia de corte muito menor com o pseudopotencial *ultrasoft*.

A fonte dos pseudopotenciais usados neste trabalho é aquela existente no *website* do Quantum Espresso [27]. Para o magnésio, utilizamos os pseudopotenciais do tipo von Barth-Car de norma conservada gerados por S. de Gironcoli. Para o oxigênio, utilizamos os pseudopotenciais do tipo RRKJ *ultrasoft* gerados por A. dal Corso. Note que o método original de RRKJ [25], no qual o pseudopotencial é expresso na forma de uma soma de funções de Bessel, produz potenciais de norma conservada, mas este método pode ser ligeiramente modificado para produzir potenciais *ultrasoft*.

2.6 Convergência do cálculo com ondas planas

Neste trabalho utilizamos o software Quantum Espresso versão 4.0 [27]. O Quantum Espresso tem as seguintes características:

- cálculo DFT com base de ondas planas, condições de contorno periódicas e pseudopotenciais;
- utiliza pseudopotenciais de norma conservada, pseudopotenciais *ultrasoft* e bases PAW (Plane Augmented Wave);
- permite fazer relaxação de estrutura e dinâmica molecular;
- várias funções de pós-processamento (funções adicionais de processamento de dados que são feitas após o cálculo auto-consistente), entre elas cálculo do espectro de fônons, desenho de gráficos de densidade de carga e estrutura de bandas;
- pode utilizar a dinâmica molecular de Car-Parrinello.

Quando escrevemos o arquivo de entrada para um cálculo com o Espresso, precisamos prestar atenção ao valor de certos parâmetros que influem na qualidade do cálculo:

- Energia de corte de ondas planas (**ecutwfc**): Define o número de ondas planas usadas na expansão da função de onda.
- Energia de corte de ondas planas para a densidade de carga (**ecutrho**): Número de ondas planas usadas na expansão da densidade de carga e do potencial. Deve ser maior que **ecutwfc**. Na documentação existente para o Espresso recomenda-se 4 vezes **ecutwfc** para pseudopotenciais de norma conservada e 8 vezes **ecutwfc** ou mais para pseudopotenciais *ultrasoft*.

- Rede de pontos k (K_POINTS): Número de pontos k usados na integração da zona de Brillouin (rede de Monkhorst-Pack).
- Alargamento das ocupações (**smearing** e **degauss**): Promove o alargamento das ocupações próximas à energia de Fermi, pela aplicação da função de Fermi-Dirac, gaussiana ou outra. O alargamento é necessário apenas para sistemas metálicos, não sendo usado em sistemas isolantes como, no nosso caso, o óxido de magnésio.

Valores baixos demais para as energias de corte e rede de pontos k produzem resultados incorretos tanto para energia total, quanto para distâncias e ângulos de ligação e outras grandezas, podendo até mesmo impedir a convergência do cálculo. Por outro lado, valores muito maiores que o necessário fazem com que o cálculo seja muito mais demorado, causando desperdício de tempo computacional. Os valores ideais dependem do sistema considerado e dos pseudopotenciais utilizados e, em geral, precisam ser determinados através de testes. No capítulo 4, apresentaremos os testes de convergência para determinar os valores utilizados para esses parâmetros.

Capítulo 3

Elasticidade de nanofios

Na natureza, os materiais deformam-se quando pressões são aplicadas sobre eles. Quando as pressões são relativamente pequenas, a maioria dos materiais apresenta deformações proporcionais à pressão aplicada, seguindo a conhecida *lei de Hooke*. No caso mais geral, a relação entre as pressões aplicadas e as deformações é expressa através de uma matriz de elasticidade com 6×6 componentes. Neste trabalho, estamos interessados em um nanofio com simetria tetragonal no qual uma força é aplicada ao longo do seu eixo. Neste caso, são necessários somente dois parâmetros para descrever a deformação: a *razão de Poisson*, que relaciona a deformação transversal à deformação longitudinal, e o *módulo de Young* Y , também conhecido como *módulo de elasticidade*, que informa a resistência deste material à compressão ou tração ao longo de uma única direção (compressão ou tração uniaxial), definido da seguinte forma:

$$Y = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{3.1}$$

onde $\sigma = \frac{F}{A}$ é a pressão uniaxial ou *stress*, quando uma força F é aplicada uniformemente sobre a seção de área A , e $\varepsilon = \frac{\Delta\ell}{\ell}$ é a extensão principal ou *strain*, que relaciona o comprimento ℓ do fio com a variação do seu comprimento $\Delta\ell$ provocada pela força.

3.1 Revisão da literatura

Vários trabalhos na literatura já trataram a determinação teórica do módulo de elasticidade de nanofios. Rurali e Lorente [28] realizaram um estudo teórico sobre nanofios de silício e determinaram, a partir de cálculos *ab-initio*, seus módulos de elasticidade. McDowell, Leach e Gall [29] utilizaram simulações atomísticas para determinar o módulo de elasticidade de nanofios metálicos de prata (Ag). Eles concluíram que o valor do módulo aumenta à medida que se consideram nanofios com diâmetros menores, o que está de acordo com observações experimentais. Eles concluíram, ainda, que a geometria do fio e a natureza da superfície não são parâmetros suficientes para explicar o aumento do módulo de elasticidade observado experimentalmente, devendo haver outros fatores importantes que devem ser levados em consideração.

O trabalho de Wang e Li [30] busca construir um modelo capaz de relacionar o módulo de elasticidade de nanofios com seu diâmetro. Sabendo que as propriedades mecânicas de nanofios são fortemente influenciadas pela natureza de suas superfícies, uma vez que estas estruturas têm uma razão superfície/volume muito grande, os autores do trabalho utilizam o conceito de *tensão superficial*, ou seja, um nanofio pode ter tensão superficial positiva (a superfície está *tensionada* em relação à posição de equilíbrio) ou tensão superficial negativa (a superfície está *comprimida* em relação à posição de equilíbrio), dependendo do material do qual é feito. Em nanofios com tensão superficial positiva, o módulo de elasticidade é maior que o do material sólido e aumenta com a diminuição do diâmetro do nanofio. Por outro lado, em nanofios com tensão superficial negativa, o módulo de elasticidade é menor que o do material sólido e diminui com a diminuição do diâmetro do nanofio. O modelo apresentado por Wang e Li fornece valores satisfatórios para o módulo de elasticidade de nanofios com diâmetros maiores que 20 nm.

Para fios com diâmetro muito menor do que este, como os estudados neste trabalho, este modelo não é aplicável, pois descreve a energia de um nanofio como a soma de um termo volumétrico e um termo de superfície, que é calculado a partir de uma superfície plana infinita do material. Os nanofios extremamente finos têm superfícies altamente curvas e, além disso, todos os seus átomos estão muito próximos da superfície, não podendo ser considerados como átomos do cristal volumétrico, o que invalida a utilização deste modelo.

Resultados obtidos através de cálculos são muito importantes para a determinação do módulo de elasticidade de nanofios, uma vez que medidas experimentais desta grandeza para nanofios finos representam um grande desafio. Há algum tempo, Wong, Sheehan e Lieber [31] desenvolveram uma nova abordagem para efetuar medidas do módulo de elasticidade em nanotubos de carbono e nanofios de carbeto de silício (SiC) utilizando um microscópio de força atômica (AFM). A abordagem usual, que consiste em fixar o fio pelas duas extremidades e aplicar uma força, não é confiável para fios de diâmetros muito pequenos. Na nova abordagem desenvolvida pelos autores do estudo, o fio é fixado em apenas uma de suas extremidades e aplica-se uma força lateral (“*bending*”) com a ponta de prova de um AFM, obtendo-se assim dados de força em função do deslocamento que permitem o cálculo do módulo de elasticidade do nanotubo ou nanofio.

3.2 A equação de estado para deformação uniaxial

A expressão para o módulo de Young está apresentada na equação (3.1). No entanto, quando as pressões aplicadas no material são muito grandes, a lei de Hooke perde sua validade e a relação entre a pressão e a deformação passa a ser não-linear. Uma das formas de tratar esta situação é trabalhar com deformações infinitesimais, definindo

Y como a *derivada* do *stress* relativamente ao *strain*, ou seja:

$$Y = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (3.2)$$

onde neste caso, evidentemente, Y deixa de ser uma constante devido à não-linearidade do sistema, passando a depender da pressão aplicada.

Considerando as definições de σ e ε , Y pode ser escrito como

$$Y = -\frac{\ell}{A} \left(\frac{dF}{d\ell} \right) \quad (3.3)$$

onde F é a força aplicada, A é a área da seção transversal do corpo (seção do nanofio, no nosso caso), e ℓ é o comprimento do corpo, que no caso de um nanofio pode ser tomado como o comprimento c de uma supercélula.

Esta forma de tratar as deformações não-lineares foi proposta por Murnaghan [32] no contexto do *bulk modulus* ou módulo de compressibilidade volumétrica. O *bulk modulus* B informa a resistência de um material quando sobre ele se aplica uma pressão uniforme P e é definido como:

$$B = -V \left(\frac{dP}{dV} \right) \quad (3.4)$$

onde V é o volume do material. Quando tratamos de deformações não-lineares, B não é uma constante e depende da pressão aplicada. Murnaghan supôs que a variação de B com a pressão é linear, escrevendo que:

$$B = B_0 + B' P \quad (3.5)$$

onde B_0 é o valor do *bulk modulus* no equilíbrio (pressão zero) e B' é um coeficiente

adimensional. Combinando as equações (3.4) e (3.5) encontramos:

$$-V \left(\frac{dP}{dV} \right) = B_0 + B' P \quad (3.6)$$

Rearranjando os termos da equação (3.6) e integrando, encontramos a equação de Murnaghan [32]:

$$\frac{V_0}{V} = \left(1 + \frac{B' P}{B_0} \right)^{1/B'} \quad (3.7)$$

que representa muito bem a resposta de materiais quando sujeitos a pressões desde zero até valores extremamente altos, da ordem de 10^5 atm (aproximadamente 10 GPa). Integrando esta equação em V , obtemos uma equação de estado que relaciona a energia com o volume:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B' - 1} \quad (3.8)$$

Neste trabalho, estamos interessados na determinação do módulo de Young Y de nanofios. Desse modo, analogamente ao desenvolvimento feito por Murnaghan para o *bulk modulus*, propomos uma maneira de determinar Y em função do comprimento do nanofio. Começamos impondo uma variação linear de Y com a pressão aplicada, da mesma forma que foi feito por Murnaghan para o *bulk modulus*, de modo que:

$$Y = Y_0 + Y' \left(\frac{F}{A} \right) \quad (3.9)$$

onde Y_0 é o valor de Y no equilíbrio e Y' é um coeficiente adimensional.

Substituindo a equação (3.9) na equação (3.3) e integrando, encontramos:

$$\frac{\ell_0}{\ell} = \left(1 + \frac{Y' F}{Y_0 A} \right)^{\frac{1}{Y'}} \quad (3.10)$$

muito semelhante à equação (3.7) obtida por Murnaghan. Podemos isolar F na

equação acima:

$$F = \frac{Y_0 A}{Y'} \left[\left(\frac{\ell_0}{\ell} \right)^{Y'} - 1 \right] \quad (3.11)$$

Quando se deforma um corpo, a força aplicada exerce um trabalho $dW = -F d\ell$ e a variação de energia é $dE = dW + T dS$, de acordo com a primeira lei da termodinâmica. Supondo que a deformação do corpo seja um processo *adiabático*, suposição razoável para um corpo sólido ou nanofio no vácuo, temos que $T dS = 0$ e portanto obtemos a seguinte expressão para a variação de energia:

$$E = E_0 - \int_{\ell_0}^{\ell} F d\ell \quad (3.12)$$

Substituindo F na integral acima e integrando, obtemos a equação:

$$E(\ell) = E_0 + \frac{A Y_0 \ell}{Y'} \left[\frac{1}{Y' - 1} \left(\frac{\ell_0}{\ell} \right)^{Y'} + 1 \right] - \frac{A Y_0 \ell_0}{Y' - 1} \quad (3.13)$$

Esta nova equação relaciona a energia total do sistema com o comprimento ℓ , e pode ser usada para obter o módulo de elasticidade de um corpo a partir de cálculos de energia total baseados em DFT, uma vez que esses cálculos podem fornecer a energia do sistema para diferentes valores de ℓ , permitindo o ajuste dos dados com a equação acima.

3.3 Área de um nanofio

Ao aplicar a equação (3.13) a nanofios extremamente finos, com poucos átomos de diâmetro, nos deparamos com uma dificuldade: a equação depende da área da seção transversal do fio (o valor de Y obtido para um determinado nanofio será inversamente proporcional a A), a qual é difícil de definir de maneira exata para um fio extremamente fino. Por exemplo, o nanofio 3×3 ilustrado na figura 3.1

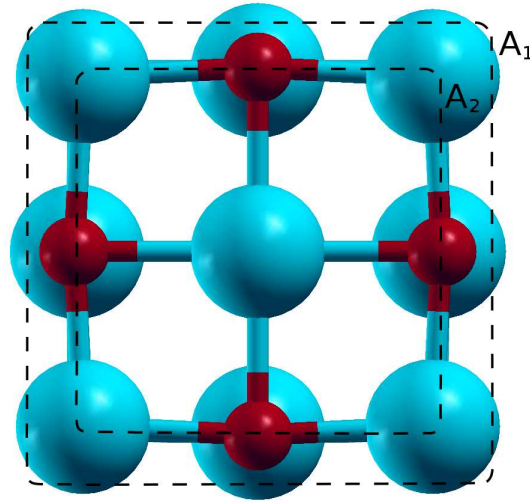


Figura 3.1: Seção transversal de um nanofio 3×3 , ilustrando duas possibilidades para definir a área do mesmo.

pode ter sua área da seção transversal definida de diferentes maneiras: pode ser considerada a área A_1 incluída entre os centros atômicos mais o raio médio dos átomos ou considerada apenas a área A_2 incluída entre os centros atômicos. No caso deste nanofio, a área A_2 é quase 40% menor que a área A_1 , o que acarreta uma incerteza equivalente na determinação do valor de Y .

Para minimizar este problema, adotamos uma definição única para a área da seção transversal dos nanofios:

$$A = 4,39 \times 10^{-20} \times (\text{n}^\circ \text{ de átomos no plano}) \text{ m}^2 \quad (3.14)$$

onde a constante $4,39 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ equivale à área média ocupada por um átomo em um plano [100] do cristal de MgO (calculada a partir da constante de rede igual a $4,19 \text{ \AA}$, valor obtido em um cálculo de ondas planas na aproximação LDA, como apresentado no capítulo 4). Esta definição para a área da seção transversal de um nanofio, apesar de parcialmente arbitrária, é muito útil para comparar o valor do módulo de elasticidade entre diferentes nanofios, e entre estes e o material sólido.

Além disso, a suposição de que a configuração atômica em cada plano transversal do nanofio é próxima à do cristal ideal é razoável, pois como será discutido no capítulo 5, nossos resultados mostram que a relaxação das posições atômicas neste plano é pequeno.

3.4 Cálculo do módulo de elasticidade

Para calcular o módulo de elasticidade de um cristal, utilizamos o seguinte procedimento:

1. montamos uma célula para o cristal; no caso de um cristal FCC como o MgO, é melhor utilizar a célula cúbica convencional com 8 átomos ao invés da célula primitiva romboedral, pois isso simplifica a deformação uniaxial;
2. realizamos um cálculo de otimização de geometria nesta célula, que fornece os valores da energia total E_0 e da constante de rede c_0 no equilíbrio;
3. variamos o valor da dimensão c da célula apenas em uma direção (eixo z), fazendo um cálculo auto-consistente para cada valor de c , o que fornece a curva $E(c)$;
4. ajustamos a equação (3.13) aos dados obtidos no passo anterior, utilizando o método dos mínimos quadrados, com Y_0 e Y' como parâmetros, o que finalmente fornece o valor de Y_0 (módulo de elasticidade no equilíbrio).

A otimização de geometria do passo 2, também conhecida como relaxação de estrutura, é uma opção disponível em muitos softwares de cálculo de estrutura eletrônica, entre eles o Quantum Espresso, na qual se obtém a estrutura de menor energia total, correspondente à geometria de equilíbrio do cristal. Para fazer a otimização de geometria, utilizamos um algoritmo de dinâmica amortecida disponi-

bilizado pelo Quantum Espresso, no qual, após o cálculo auto-consistente, calculam-se as forças sobre os átomos e atualizam-se as posições atômicas. Quando se faz o cálculo com uma célula de tamanho variável, as forças que agem sobre a célula são calculadas a partir da lagrangiana de Parrinello-Rahman [33]. Este procedimento é repetido até que se atinjam as condições de convergência:

- a variação da energia total em um passo da dinâmica é menor que 10^{-4} Ry;
- cada componente das forças sobre os átomos é menor que 10^{-3} Ry/a.u. (unidades atômicas);
- cada componente do tensor de pressão que age sobre a célula é menor que 1 kbar.

Na prática, ao fazer o cálculo em um nanofio em cuja célula há vácuo, consideramos apenas a pressão axial na direção z , e ignoramos as demais componentes do respectivo tensor, uma vez que, como as dimensões da célula são fixas nas direções x e y , nas quais há vácuo, restam nessas direções pressões residuais que não se pode eliminar, as quais podem ser ignoradas.

A maioria dos materiais se expande na direção transversal quando é comprimida e se contrai na direção transversal quando é tracionada, fenômeno que é quantificado pela chamada *razão de Poisson*. Por esse motivo, a deformação do material no passo 3 pode ser feita de duas formas (D1 e D2), ilustradas na figura 3.2:

- D1: deformar o material e permitir que ele se expanda ou contraia nas direções transversais. Com este método, esperamos obter valores mais exatos para o módulo de elasticidade, mas a um custo computacional muito elevado, pois é necessário fazer uma otimização completa de geometria para cada valor de c . O custo computacional pode ser impraticável para células maiores.

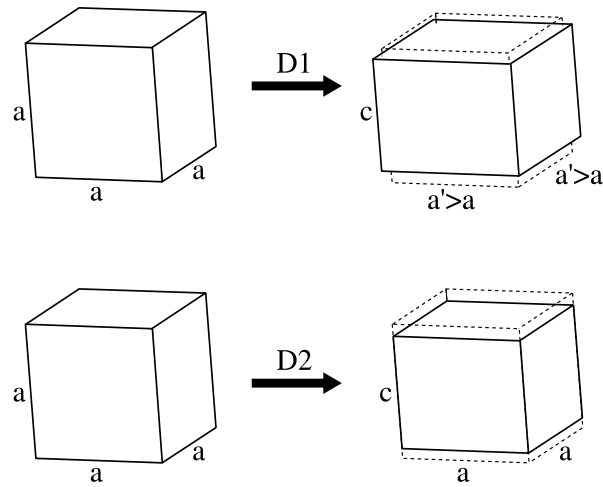


Figura 3.2: Ilustração de duas formas de se deformar um corpo para o cálculo do módulo de elasticidade. D1: deforma-se o corpo em uma direção e permite-se sua expansão/contração nas direções transversais. D2: deforma-se o corpo em uma direção mantendo fixas as dimensões transversais.

- D2: deformar o material mantendo fixa a geometria nas direções transversais. Com este método, esperamos obter valores artificialmente elevados para Y_0 , porque fixar a geometria nas direções transversais equivale na prática a aplicar pressões adicionais sobre o material, mas o custo computacional é muito menor que o da alternativa acima.

Podemos minimizar este erro fazendo deformações de c muito pequenas ao redor do valor de equilíbrio. No entanto, há um limite para isso, pois quanto menor a deformação, menores as diferenças de energia total que obtemos, e quando essas diferenças de energia se tornam comparáveis ao limite da precisão numérica dos cálculos, os resultados não são mais confiáveis.

No capítulo seguinte, vamos comparar nossos resultados com estes dois tipos de deformação. Apenas para ilustrar o método de determinação do módulo de elasticidade, apresentamos a figura 3.3, que ilustra uma célula do cristal e o gráfico da energia total em função de c .

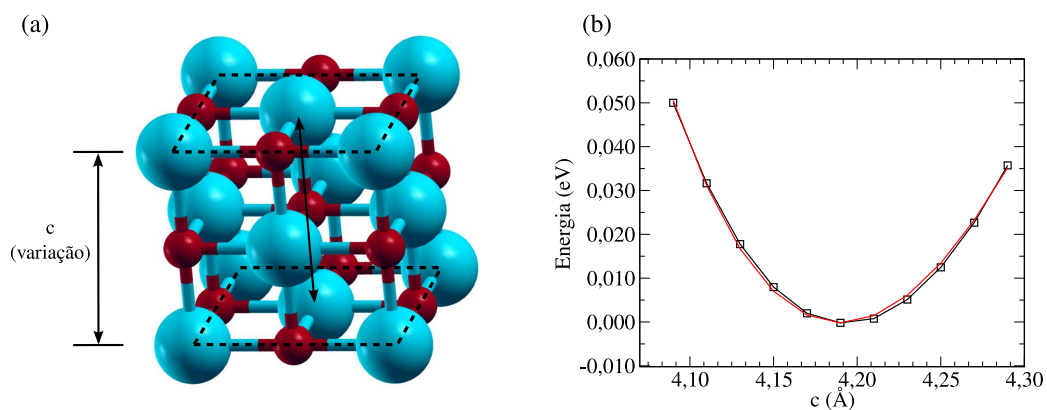


Figura 3.3: (a) célula do cristal, ilustrando a deformação na direção de c . (b) gráfico de $E(c)$, onde linha preta = nossos resultados, linha vermelha = ajuste de mínimos quadrados.

No caso de nanofios, faremos o cálculo do módulo de elasticidade da mesma forma que no caso do cristal, usando uma supercélula que deixa um espaço de vácuo adequado entre imagens periódicas do nanofio e lembrando de usar na equação (3.13) a área do nanofio, definida na equação (3.14), e não a área da célula, para que o vácuo não seja inadvertidamente incluído.

Capítulo 4

Óxido de magnésio

O óxido de magnésio (MgO) é um material cristalino duro e de alto ponto de fusão, relativamente inerte quimicamente, mas no entanto reage com a água, produzindo hidróxido de magnésio na reação $\text{MgO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgOH}$. Tem diversas aplicações industriais, tais como aditivo em tintas e catalisador em reações químicas como a decomposição de etanol [34]. Cristais de MgO também são usados na fabricação de lentes para a região do infravermelho do espectro eletromagnético, já que o material é transparente nessa faixa de frequências.

4.1 Estrutura cristalina

A estrutura cristalina do MgO é a mesma do cloreto de sódio (NaCl), conhecida como *rock salt*. Sendo uma estrutura do tipo FCC (*face-centered cubic* ou cúbica de faces centradas), ela possui uma célula primitiva romboédrica com 2 átomos por célula, mostrada na figura 4.1.

Neste trabalho, ao invés da célula primitiva, utilizaremos a célula cúbica convencional com 8 átomos por célula, como ilustrado na figura 4.2, onde se pode perceber claramente a estrutura cúbica do cristal. Isto é necessário para o cálculo do módulo

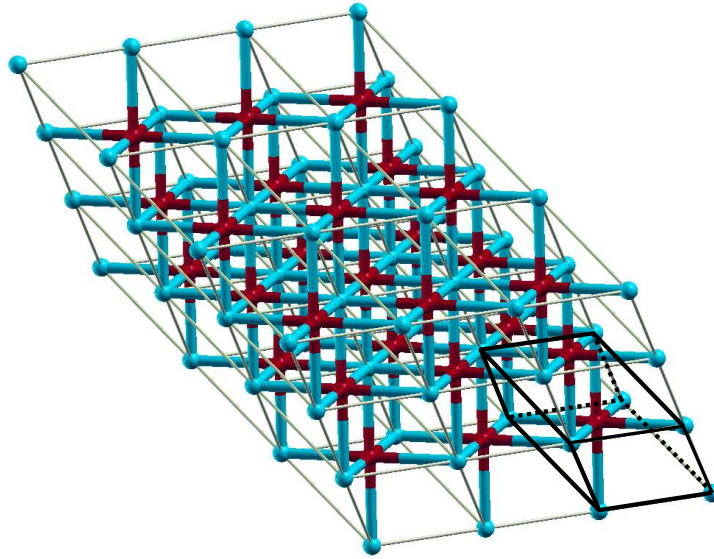


Figura 4.1: Estrutura cristalina do MgO, mostrando, em destaque, a célula primitiva FCC. Átomos de magnésio estão em azul e de oxigênio em vermelho.

de elasticidade do cristal, onde necessitamos efetuar deformações na direção $\langle 100 \rangle$, e tal deformação é mais fácil de especificar computacionalmente em uma célula cúbica do que em uma célula romboédrica.

O valor experimental da constante de rede do MgO é $a = 4,211 \text{ \AA}$ [35].

Em cristais com estrutura FCC, a primeira zona de Brillouin (ZB) tem a forma de octaedro truncado, mostrado na figura 4.3, onde os pontos de alta simetria estão ilustrados. Quando mudamos para uma célula cúbica simples, no entanto, a ZB passa a ser simplesmente um cubo, como mostra a figura 4.4.

4.2 Resultados para o cristal de MgO

Nesta seção descrevemos os resultados obtidos nos cálculos baseados em DFT para o cristal de MgO. Os objetivos destes cálculos são determinar os valores dos parâmetros necessários para a convergência do cálculo (malha de pontos k , energia de corte) e verificar se o método de cálculo escolhido reproduz adequadamente as propriedades

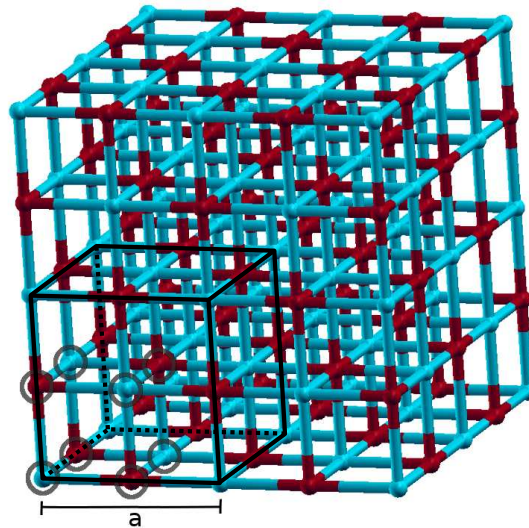


Figura 4.2: Estrutura cristalina do MgO. A estrutura é a mesma da figura 4.1, mas aqui a característica cúbica do cristal pode ser vista mais claramente. Está mostrada, em destaque, a célula cúbica simples com 8 átomos.

estruturais e eletrônicas do material. Conforme foi mencionado no capítulo 2, foi usado o método de ondas planas na aproximação LDA, com pseudopotenciais do tipo von Barth-Car [24], de norma conservada, para descrever o átomo de Mg. Para o átomo de O, foram usados pseudopotenciais do tipo *RRKJ ultrasoft* [25], uma vez que este átomo é sabidamente “duro”, exigindo valores muito elevados de energia de corte quando se usam pseudopotenciais de norma conservada.

4.2.1 Convergência e estrutura eletrônica

A primeira tarefa é determinar o número mínimo de pontos k que deve ser utilizado no processo de integração na ZB e as energias de corte necessárias para a convergência da energia total e da densidade de carga do sistema. Como vimos anteriormente, há duas energias de corte ajustáveis no Quantum Espresso: a energia de corte da função de onda (`ecutwfc`) e a da densidade (`ecutrho`). Ajustamos o valor de `ecutwfc`, enquanto o valor de `ecutrho` foi mantido sempre em 8 vezes o valor de

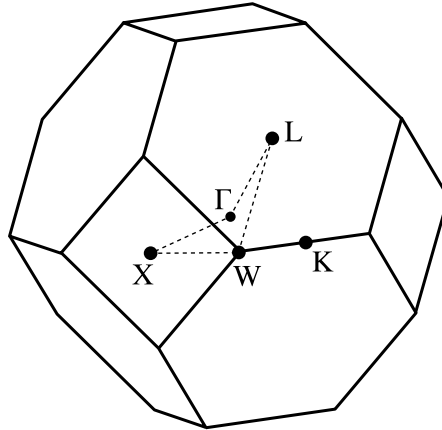


Figura 4.3: Primeira zona de Brillouin de um cristal FCC.

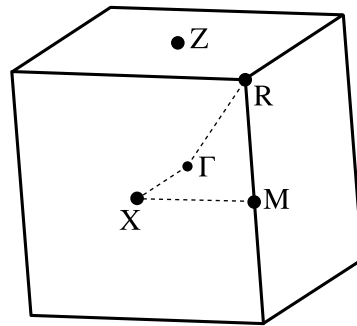


Figura 4.4: Primeira zona de Brillouin de um cristal cúbico simples.

`ecutwfc`, valor recomendado para potenciais *ultrasoft*. Realizamos os cálculos com um parâmetro de rede $a = 4,19 \text{ \AA}$, valor de equilíbrio obtido em cálculos LDA anteriores. Primeiramente, variamos a energia de corte, mantendo fixa a rede de pontos k em $6 \times 6 \times 6$, e depois variamos a rede de pontos k , mantendo fixa a energia de corte em 40 Ry. A variação da energia total do sistema, em função da energia de corte, está mostrada na figura 4.5(a), enquanto que a variação em função da malha de pontos k está ilustrada na figura 4.5(b). Estes resultados mostram que, dentro de uma tolerância de convergência da energia total de 0,01 eV/átomo, a energia de corte mínima necessária é de 35 Ry e a malha de pontos k é de $6 \times 6 \times 6$ pontos.

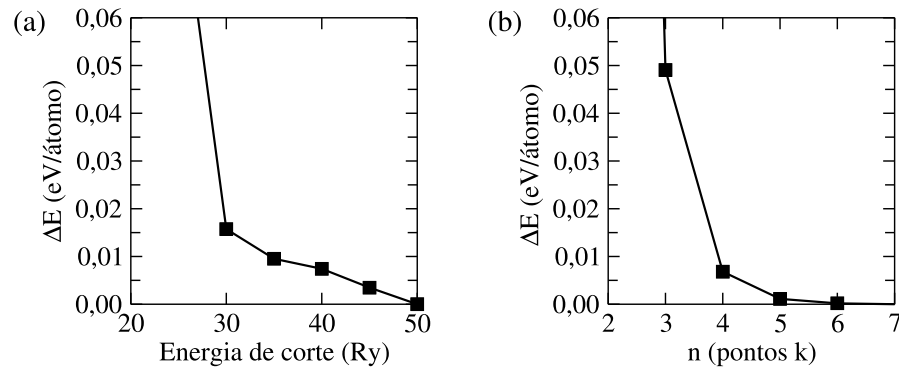


Figura 4.5: Variação da energia total do cristal de MgO em relação à energia de corte e ao número de pontos k . (a) malha de pontos k fixa em $6 \times 6 \times 6$. (b) energia de corte fixa em 40 Ry; a malha de pontos k é $n \times n \times n$, onde n é o valor indicado no eixo do gráfico.

O próximo passo foi efetuar uma otimização de geometria, efetuada conforme o método descrito na seção 3.4. Obtivemos como resultado a constante de rede $a = 4,19 \text{ \AA}$, ligeiramente menor que o valor experimental, $4,21 \text{ \AA}$. Este resultado está de acordo com o esperado, uma vez que é sabido que cálculos LDA subestimam levemente as distâncias de ligação atômica.

Apresentamos na figura 4.6 o gráfico de bandas de energia e a densidade de estados (DOS, ou *density of states*) para a configuração otimizada do cristal de MgO (FCC). O material apresenta um *gap* direto de 4,79 eV, muito menor que o valor experimental, de aproximadamente 7,8 eV [36]. Esta discrepância é esperada, uma vez que cálculos baseados em DFT subestimam este valor.

Em cálculos de estrutura de bandas, é usual apresentar os autovalores da equação de Kohn-Sham como se fossem os verdadeiros valores dos níveis eletrônicos do sistema. Este procedimento, apesar de ser conveniente, não tem justificativa teórica rigorosa. Os autovalores de Kohn-Sham não representam o verdadeiro espectro de energia eletrônica de forma quantitativamente correta [11]. O próprio W. Kohn, criador da teoria do funcional da densidade, também afirmou que as funções de onda e os autovalores obtidos através das equações de Kohn-Sham não têm significado

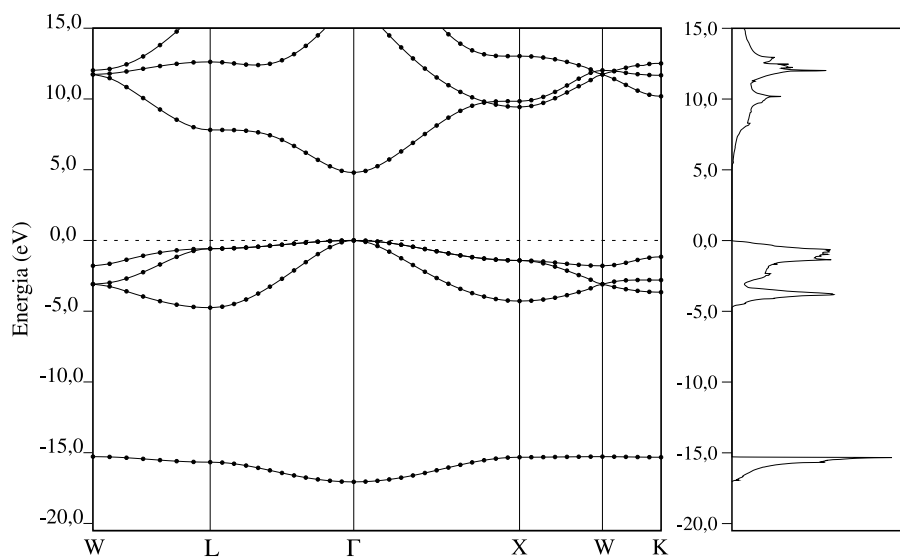


Figura 4.6: Estrutura de bandas de energia e DOS para o cristal de MgO (FCC).

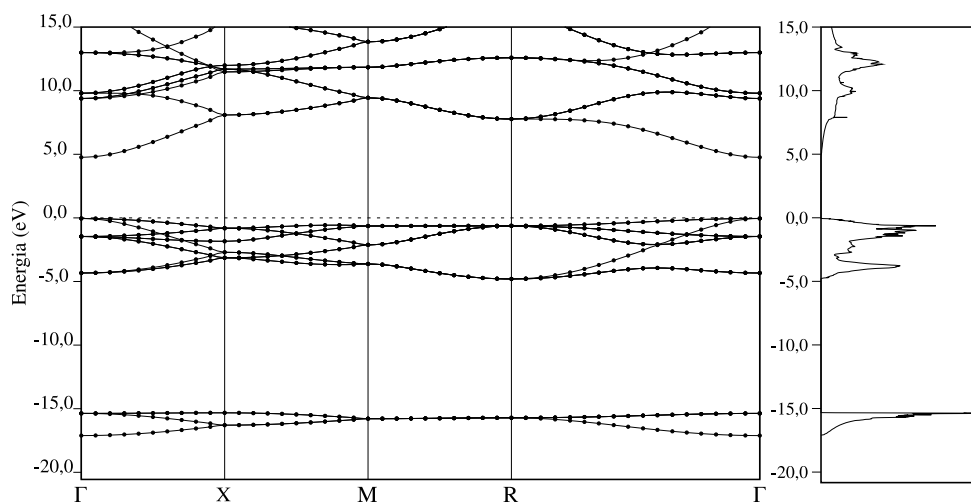


Figura 4.7: Estrutura de bandas de energia e DOS para o cristal de MgO com a célula cúbica simples de 8 átomos.

físico diretamente observável [10].

Apresentamos na figura 4.7 a estrutura de bandas e a DOS do cristal de MgO, calculados com a célula cúbica simples, uma vez que os resultados que apresentamos para as propriedades mecânicas do material foram obtidos com a utilização desta célula.

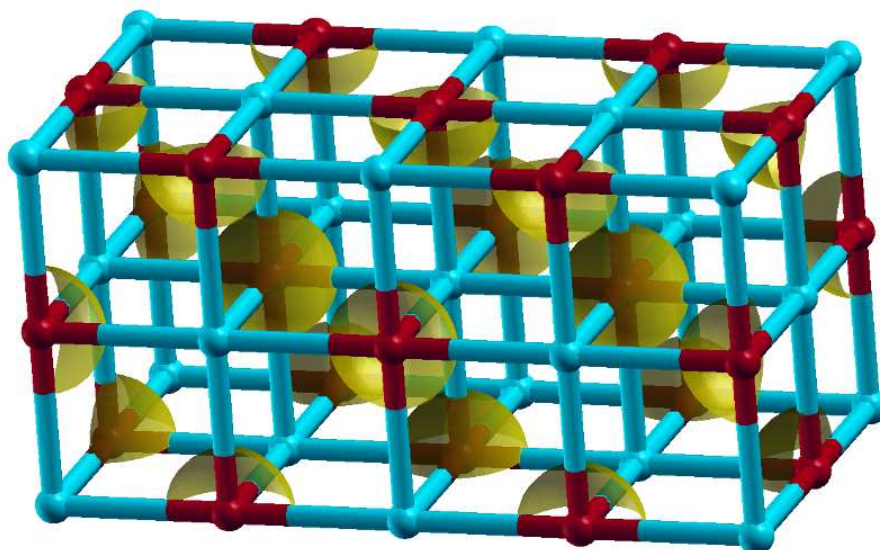


Figura 4.8: Isosuperfícies de densidade eletrônica para o cristal de MgO, mostrando que praticamente toda a densidade eletrônica do sistema está sobre os átomos de oxigênio.

A figura 4.8 mostra a densidade eletrônica do MgO em três dimensões. As esferas amarelas são isosuperfícies de densidade eletrônica e estima-se que cerca de 70% da densidade eletrônica total do sistema esteja dentro destas superfícies, ou seja, localizada sobre os átomos de oxigênio. Ao desenhar isosuperfícies maiores, englobando mais de 90% da densidade eletrônica total do sistema, elas também são praticamente esféricas e localizadas sobre os átomos de oxigênio. Os átomos de magnésio têm a configuração eletrônica de valência $3s^2$, e os átomos de oxigênio têm a configuração $2s^2 2p^4$, sendo que, em ambos os casos, os elétrons mais internos não estão presentes no cálculo pelo fato de estarmos usando pseudopotenciais. Devido ao caráter fortemente iônico da ligação Mg-O, os dois elétrons de valência dos átomos de Mg são quase totalmente transferidos para os átomos de oxigênio, resultando em átomos de magnésio praticamente sem nenhuma densidade eletrônica, e átomos de oxigênio com uma camada eletrônica fechada e esfericamente simétrica. Este resultado já havia sido observado em 1991, em cálculos baseados em DFT [37].

4.2.2 Propriedades mecânicas

Nosso próximo passo é calcular o módulo de compressibilidade volumétrica (ou *bulk modulus*) e o módulo de elasticidade do MgO. O módulo de compressibilidade volumétrica é calculado causando-se uma deformação isotrópica do material, o que equivale a variar a constante de rede a igualmente nos três eixos ortogonais. Consequentemente, o volume V da célula também varia e obtemos assim uma curva de energia total em função de V . Fazendo um ajuste de mínimos quadrados desta curva com a equação de estado de Murnaghan, equação (3.8), obtemos o valor do módulo de compressibilidade volumétrica no equilíbrio, B_0 .

O cálculo do módulo de elasticidade é semelhante, mas neste caso causamos uma deformação uniaxial do material, variando a dimensão da célula ao longo de um único eixo. Utilizamos dimensões variando de 4,09 a 4,29 Å, ou seja, variando cerca de 2,5% para mais e para menos a partir da dimensão de equilíbrio. O resultado é uma curva de energia total em função de c (dimensão da célula ao longo do eixo da deformação), que podemos ajustar por mínimos quadrados à equação (3.13), o que nos dá Y_0 , o valor do módulo de elasticidade no equilíbrio.

Na figura 4.9 apresentamos o gráfico da energia em função do volume da célula, utilizado para a determinação do *bulk modulus*. O valor obtido no ajuste é $B_0 = 180$ GPa, e o coeficiente de variação com a pressão é $B' = 6,64$. Comparando o valor de B_0 com dados experimentais, que variam entre 156 e 164 GPa à temperatura ambiente [38], vemos que o resultado obtido é da ordem de 10% maior que o valor experimental, o que está dentro do esperado para cálculos utilizando a aproximação LDA.

A figura 4.10 mostra o gráfico utilizado para a determinação do módulo de elasticidade. Este gráfico foi gerado usando a deformação D1 (vide figura 3.2), isto é, deformando o cristal em uma direção e *permitindo* a sua expansão ou contração nas

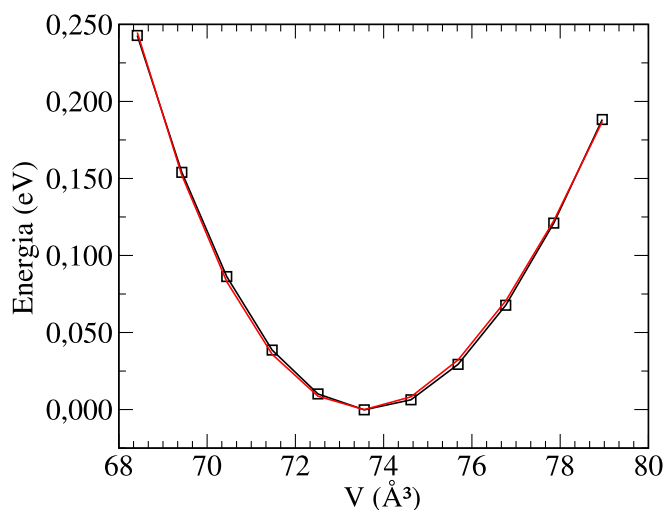


Figura 4.9: Energia em função do volume da célula cúbica simples do MgO, para a determinação do *bulk modulus*. Quadrados pretos = nossos resultados, linha vermelha = ajuste de mínimos quadrados com a equação de estado de Murnaghan (3.8).

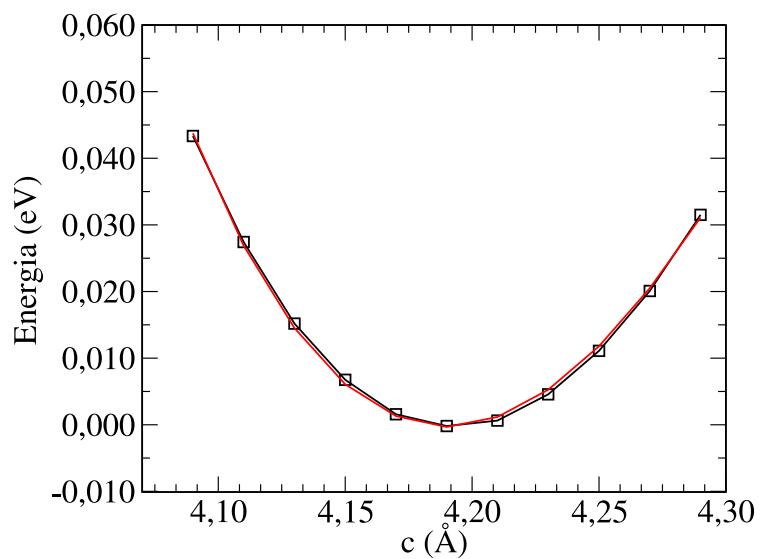


Figura 4.10: Energia em função do parâmetro c , com relaxação de estrutura (deformação D1), para a determinação do módulo de elasticidade. Quadrados pretos = nossos resultados, linha vermelha = ajuste de mínimos quadrados com a equação (3.13).

	Y_0 (GPa)	Y'
D1	282	20,22
D2	322	21,60
exp. [38]	287 a 310	—

Tabela 4.1: Resultados para o módulo de elasticidade Y e o coeficiente Y' do MgO sólido, obtidos com as deformações D1 e D2.

direções transversais, o que exige um cálculo de otimização de geometria para cada um dos pontos considerados. Os resultados estão na tabela 4.1.

A deformação transversal que o material sofre neste processo pode ser medida pelas dimensões transversais da célula ao término do processo de otimização de geometria, como pode ser visto na figura 4.11. Podemos estimar a razão de Poisson do material, definida como a razão entre as deformações relativas transversal e axial:

$$\nu = -\varepsilon_{transversal}/\varepsilon_{axial} = -\frac{\Delta a}{a} \frac{c}{\Delta c} \quad (4.1)$$

Obtivemos $\nu = 0,218$, valor razoável para materiais cerâmicos, mas um pouco mais alto que os valores experimentais encontrados para o cristal de MgO, que estão em torno de 0,180 [38].

O módulo de elasticidade foi determinado novamente, mas desta vez usando a deformação D2 (vide figura 3.2), ou seja, a deformação do cristal foi simulada mantendo fixos os átomos e as dimensões da rede na direção transversal à deformação. Este método é computacionalmente muito mais rápido que o anterior, pois não há necessidade de se fazer numerosas otimizações de geometria, mas espera-se que dê um resultado artificialmente elevado, conforme discussão anterior. A variação da energia do sistema em função do parâmetro c está apresentada na figura 4.12 e os resultados estão na tabela 4.1.

Conforme mostrado na tabela 4.1, os dados experimentais para o módulo de elasticidade do MgO à temperatura ambiente [38] variam entre 287 e 310 GPa. Na

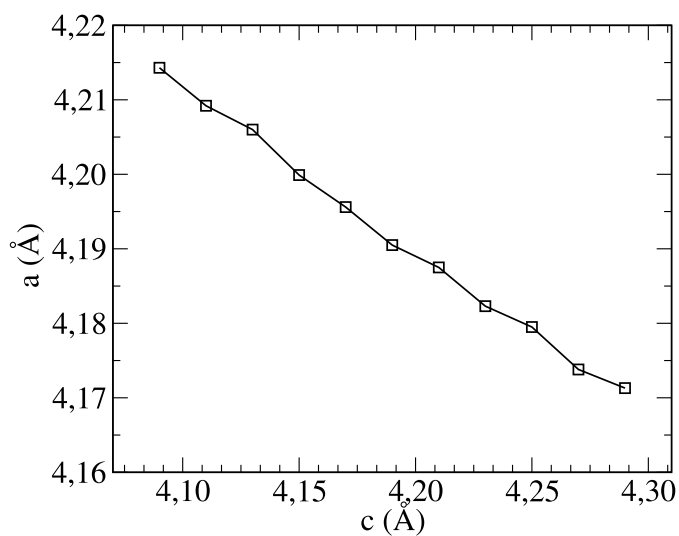


Figura 4.11: Dimensão transversal a do cristal submetido a deformação na direção c .

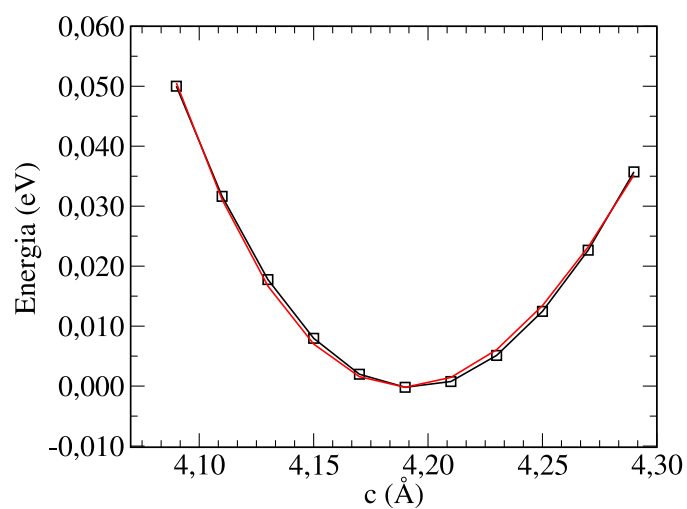


Figura 4.12: Energia em função do parâmetro c , sem relaxação de estrutura (deformação D2), para a determinação do módulo de elasticidade. Quadrados pretos = nossos resultados, linha vermelha = ajuste de mínimos quadrados com a equação (3.13).

referência [38] também há uma medida feita em uma amostra monocristalina a uma temperatura próxima de 0 K, para a qual o resultado foi de 319,1 GPa. Comparando estes valores com os dois resultados que obtivemos para D1 e D2, vemos que

ambos são compatíveis com os resultados experimentais. Com a deformação D1 obtivemos um resultado ligeiramente mais baixo (282 GPa) que o valor experimental, enquanto que com a deformação D2 obtivemos um resultado ligeiramente mais alto (322 GPa). A diferença entre os resultados dos dois métodos é de cerca de 15%, pequena se comparada à diferença que obtivemos entre o material sólido e os nanofios, e aparentemente não justifica o esforço computacional extremamente elevado para levar em conta as deformações transversais, a não ser que a obtenção do valor da razão de Poisson seja um dos objetivos do cálculo.

A partir dos resultados apresentados, podemos concluir que nossos cálculos descrevem bastante bem as propriedades estruturais e mecânicas do cristal de MgO: geometria, estrutura eletrônica (dentro dos limites esperados), compressibilidade e elasticidade. No próximo capítulo, aplicaremos este mesmo método de cálculo para obter as propriedades de vários tipos de nanofios de MgO, para os quais ainda não existem dados experimentais na literatura.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo apresentamos os resultados dos cálculos das propriedades eletrônicas e mecânicas dos nanofios de MgO e a análise dos mesmos. Nossos resultados se baseiam em 12 nanofios de MgO de diferentes tamanhos e configurações, mas todos eles muito finos (o maior dos fios tem menos de 2 nm de diâmetro). A figura 5.1 ilustra os nanofios que utilizamos, divididos em três famílias de acordo com seu formato: a família F1 é composta de nanofios de seção transversal quadrada, com quatro faces laterais do tipo $\{100\}$; a família F2 é composta de nanofios com faces laterais $\{100\}$ e $\{110\}$, estas últimas com 2 átomos de largura e localizadas nos cantos do fio; a família F3 é semelhante à família F2, mas as faces $\{110\}$ nos cantos têm 3 átomos de largura.

Para cada um destes nanofios foram feitos os seguintes cálculos:

- otimização de geometria, para determinar a geometria de equilíbrio (posições atômicas e dimensões), bem como a energia total, que nos informa sobre a estabilidade relativa de cada fio;
- cálculos de banda e DOS, para identificar tendências de variação do *band gap* e o caráter das bandas de valência e condução;
- uma série de deformações para o cálculo do módulo de elasticidade.

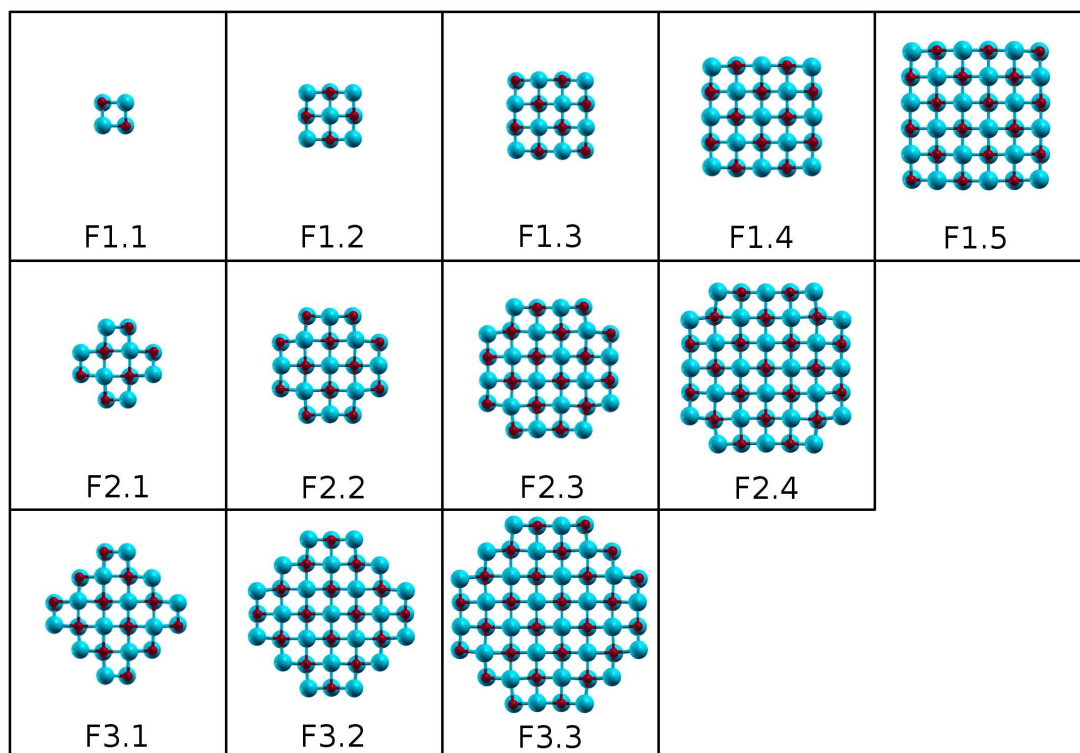


Figura 5.1: Nanofios utilizados neste trabalho (cortes transversais), divididos em três famílias de acordo com o formato. Átomos de Mg em azul; átomos de O em vermelho.

5.1 Testes de convergência

Antes de fazer os cálculos propriamente ditos nos nanofios, foram feitos mais alguns testes de convergência, com o objetivo de verificar se os parâmetros que obtivemos no capítulo anterior se transferem sem problemas do material sólido para os nanofios.

Utilizamos em nossos cálculos uma supercélula tetragonal que contém 2 camadas atômicas na direção z (direção axial do nanofio), e um espaço de vácuo nas direções x e y para minimizar a interação do nanofio com as suas imagens periódicas. Como os nanofios são estruturas unidimensionais, utiliza-se apenas um ponto k nas direções x e y , pois a dispersão das bandas de energia é nula nestas direções, da mesma forma que, para cálculos sobre uma molécula isolada, utilizaria-se apenas o ponto

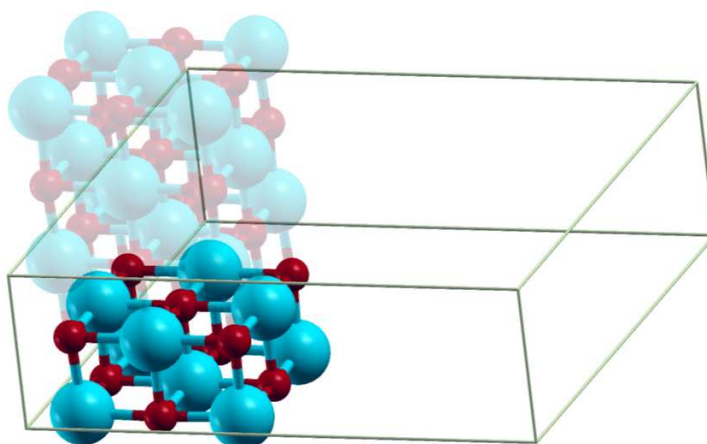


Figura 5.2: Supercélula do nanofio F1.2. Átomos de Mg em azul; átomos de O em vermelho.

Γ . Assim, a rede de pontos k para nanofios é $1 \times 1 \times 6$, ao invés da rede $6 \times 6 \times 6$ que usamos no capítulo anterior.

Os mesmos testes de convergência que foram feitos para o MgO sólido também foram feitos para um dos nanofios. A supercélula do nanofio F1.2, cujas dimensões são $a = b = 13 \text{ \AA}$ e $c = 3,95 \text{ \AA}$, está ilustrada na figura 5.2. Primeiramente variamos a energia de corte das funções de onda (`ecutwfc`) mantendo a rede de pontos k fixa em $1 \times 1 \times 6$, e depois variamos a rede de pontos k mantendo a energia de corte fixa em 40 Ry. Os resultados, mostrados na figura 5.3, mostram que uma rede de $1 \times 1 \times 6$ pontos k , combinada a uma energia de corte de 35 Ry, é suficiente para garantir a convergência da energia total a uma tolerância menor que 0,01 eV/átomo.

Ao se fazer um cálculo em nanofios, há um parâmetro ajustável que não existe no caso do sólido: o tamanho do espaço vazio (vácuo) na supercélula. O espaço de vácuo é necessário para minimizar as interações entre o nanofio e suas imagens periódicas, que surgem devido às condições periódicas de contorno usadas no cálculo de ondas planas. É interessante que o espaço de vácuo seja o menor possível, já que seu tamanho afeta fortemente o tempo computacional: o número de ondas

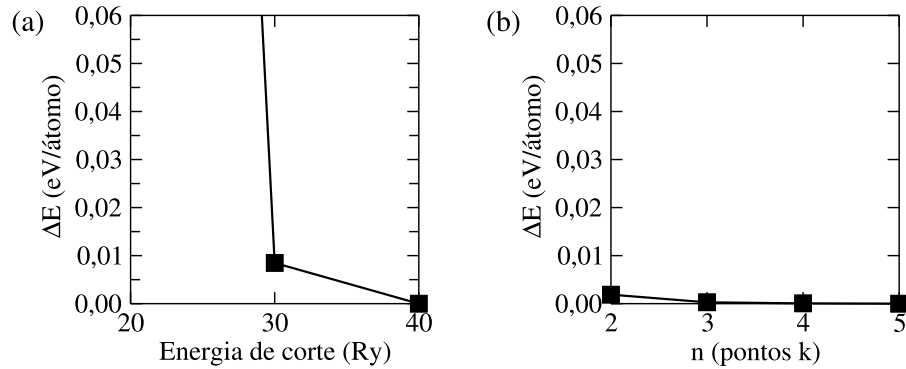


Figura 5.3: Convergência dos cálculos DFT para o nanofio F1.2. (a) variamos a energia de corte fixando os pontos k em $1 \times 1 \times 6$. (b) variamos os pontos k ($1 \times 1 \times n$) fixando a energia de corte em 40 Ry.

planas usadas no cálculo (e conseqüentemente o tamanho das matrizes a diagonalizar) cresce linearmente com o volume da célula unitária; o tempo para diagonalizar uma matriz cresce aproximadamente com o *cu*do do seu tamanho; portanto, um pequeno aumento no volume da célula unitária causa um grande aumento no tempo de execução do cálculo.

Para este teste escolhemos um nanofio maior (F2.3, ilustrado na figura 5.4), pois supomos que as interações entre imagens devem ser mais fortes neste caso. O cálculo autoconsistente foi feito com três tamanhos de célula, com dimensões a variando de 17,2 a 21,2 Å, mostradas na figura 5.5. O resumo dos resultados na tabela 5.1 mostra que não houve nenhuma variação significativa no resultado dos cálculos quando aumentamos a dimensão a da célula. Além disso, uma análise dos movimentos atômicos durante a otimização de geometria mostra que as posições de equilíbrio dos átomos são praticamente as mesmas nas três configurações, diferindo entre si apenas por distâncias da ordem de 0,0001 Å. Portanto, a menor das três células é suficiente para obter bons resultados. A distância entre imagens periódicas nesta célula é de aproximadamente 6,7 Å (medido entre centros atômicos). Este valor será usado como tamanho do vácuo para todos os cálculos da seção 5.3.

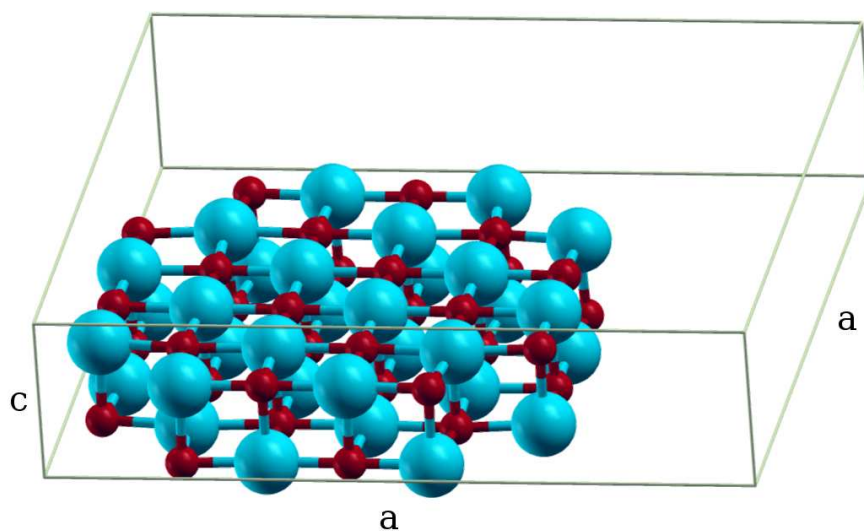


Figura 5.4: Supercélula do nanofio F2.3. Átomos de Mg em azul; átomos de O em vermelho.

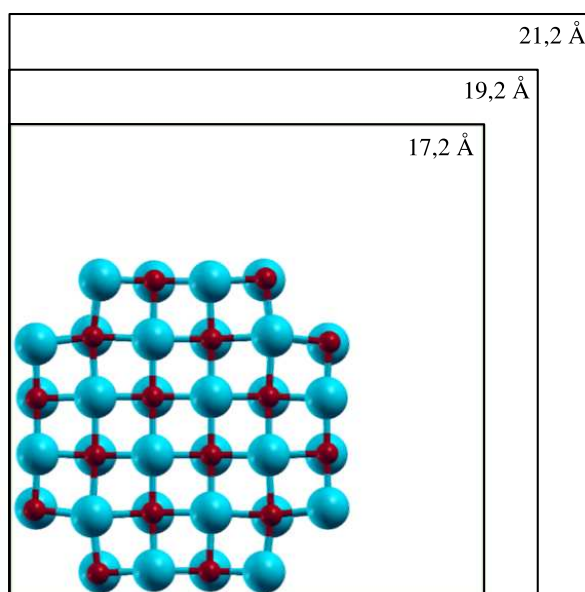


Figura 5.5: Três tamanhos de supercélula, usados para verificar a convergência do vácuo para o nanofio F2.3.

O único valor da tabela 5.1 que se altera significativamente com a mudança do espaço de vácuo é o *band gap*. Podemos ver que a largura da banda de valência é praticamente a mesma nos três casos e a variação no *band gap* se deve unicamente

a (Å)	vácuo (Å)	E_{tot} (eV)	c_0 (Å)	$band\ gap$ (eV)	larg. BV (eV)
17,2	6,7	-232,9289	4,0378	3,13	-17,0519
19,2	8,7	-232,9288	4,0365	3,28	-17,0508
21,2	10,7	-232,9288	4,0365	3,32	-17,0504

Tabela 5.1: Testes de convergência em relação ao vácuo no nanofio F2.3. As colunas são, respectivamente: a = dimensão da supercélula; distância de vácuo resultante (medida entre centros atômicos); E_{tot} = energia total por átomo; c_0 = dimensão c de equilíbrio; $band\ gap$; largura da banda de valência.

à mudança nos autovalores da banda de valência (estados não-ocupados), os quais devem estar relacionados a estados de superfície dos nanofios. Como a variação da largura do gap é de cerca de 0,2 eV, para uma variação de 4 Å no tamanho do vácuo, aceitamos que nossos resultados para o $band\ gap$ podem ter um erro desta magnitude.

Considerando que estamos interessados principalmente em propriedades *estruturais* e *mecânicas* dos nanofios, concluímos que a energia de corte, rede de pontos k e tamanho do vácuo escolhidos são suficientes para este propósito, pois representam adequadamente as propriedades de interesse. Caso estivéssemos interessados em propriedades *eletrônicas*, seria necessário fazer um estudo mais aprofundado do efeito da variação do tamanho do vácuo sobre a estrutura eletrônica dos nanofios.

5.2 Cálculo do módulo de elasticidade

No capítulo 4, mostramos os resultados do cálculo do módulo de elasticidade do cristal de MgO utilizando duas deformações diferentes para o cristal, denominadas D1 e D2. Conforme as definições apresentadas no capítulo 3, D1 consiste em deformar o corpo em uma direção permitindo as deformações transversais (através da relaxação de estrutura), e D2 consiste em deformar o corpo em uma direção impedindo as deformações transversais (vide figura 3.2). Esclarecemos que as deformações transversais mencionadas referem-se à *movimentação dos átomos do fio*, e não à alteração

da dimensão a da célula, que inclui o espaço de vácuo. Foi mostrado que o uso de D1 ou D2 produz resultados semelhantes para o módulo de elasticidade do cristal de MgO, com uma diferença de cerca de 15% entre os valores do módulo de elasticidade obtidos com esses dois processos de deformação. Agora apresentaremos o mesmo teste para o nanofio F1.2. Com os dados deste teste podemos verificar se a conclusão obtida para o cristal de MgO também é válida para nanofios. Foram utilizadas deformações na direção do fio (dimensão c) de até $0,2 \text{ \AA}$, ou cerca de 5%, para mais e para menos, a partir da dimensão de equilíbrio.

A figura 5.6 mostra os valores de energia total obtidos com a deformação D1. Neste gráfico, o zero de energia corresponde à energia por átomo do cristal sólido na geometria de equilíbrio. Com estes resultados, obtemos $Y_0 = 519 \text{ GPa}$ e $Y' = 14,40$ no ajuste de mínimos quadrados. A figura 5.7 mostra os valores obtidos com a deformação D2. Com estes dados, o ajuste de mínimos quadrados com a equação (3.13) resulta em $Y_0 = 574 \text{ GPa}$ e $Y' = 11,26$. Percebem-se duas características nos resultados obtidos. Primeiro, os valores do módulo de elasticidade para o nanofio são muito maiores que aqueles obtidos previamente para o cristal. Segundo, a diferença entre os valores obtidos com as deformações D1 e D2 é pequena, da ordem de 10%, diferença semelhante àquela encontrada para o cristal no capítulo 4. Sendo assim, nos cálculos subsequentes para nanofios usaremos apenas a deformação D2, que é muito mais eficiente para implementar computacionalmente do que a deformação D1.

Com a deformação D1, podemos também estimar a razão de Poisson do nanofio, da mesma forma como foi feito para o material sólido. A figura 5.8 mostra o gráfico da deformação transversal em função da deformação longitudinal. A relação mostrada no gráfico não é exatamente linear, mas permite uma regressão linear que fornece $\nu = 0,253$. Para comparação, o valor obtido no capítulo anterior para o material sólido foi $0,218$ e os valores experimentais citados (também para o material

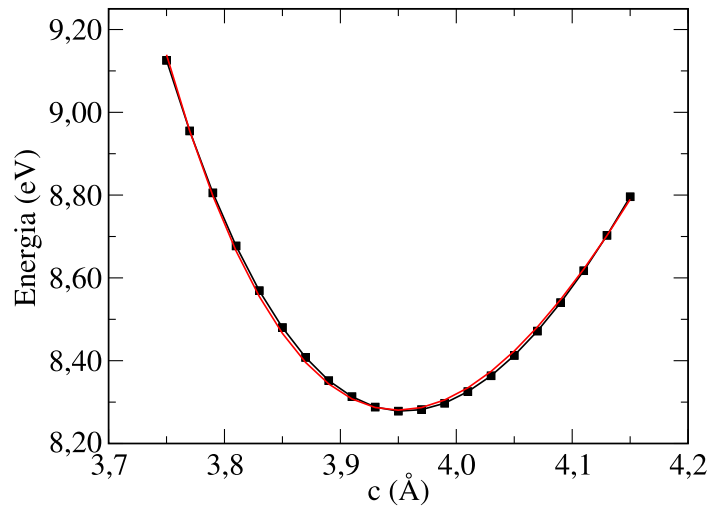


Figura 5.6: Variação de energia do nanofio F1.2 em função de c , com relaxação de estrutura (D1). Gráfico utilizado para a determinação do módulo de elasticidade. Quadrados pretos = nossos resultados, linha vermelha = ajuste de mínimos quadrados com a equação (3.13).

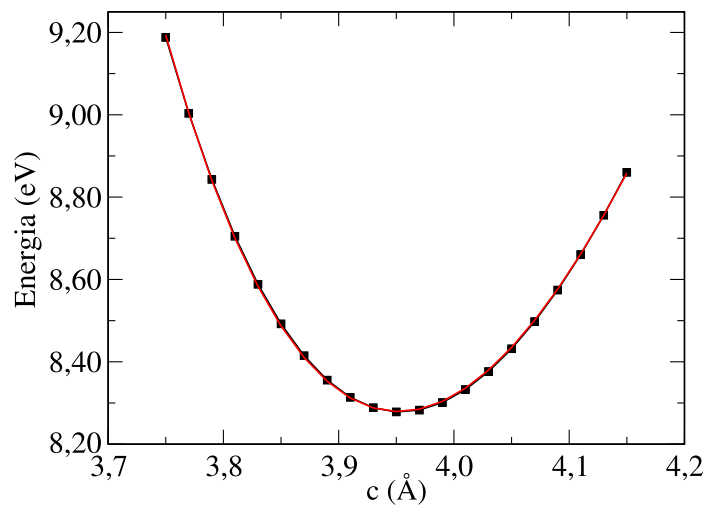


Figura 5.7: Variação de energia do nanofio F1.2 em função de c , sem relaxação de estrutura (D2). Gráfico utilizado para a determinação do módulo de elasticidade. Quadrados pretos = nossos resultados, linha vermelha = ajuste de mínimos quadrados com a equação (3.13).

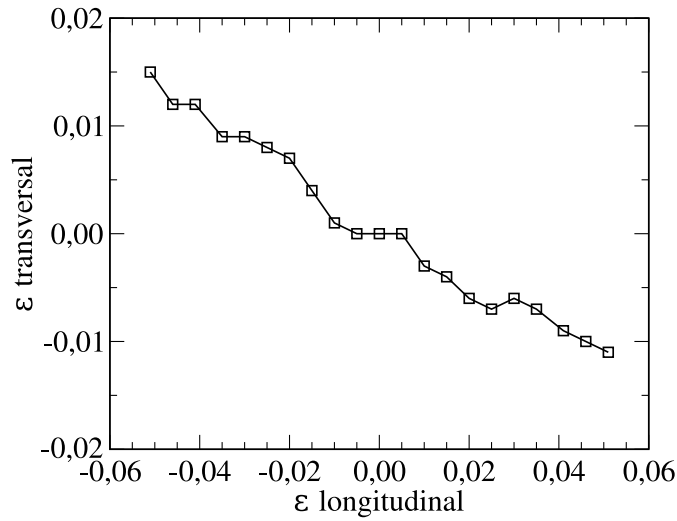


Figura 5.8: Relação entre os alongamentos relativos transversal e longitudinal do nanofio F1.2, para a determinação da razão de Poisson.

sólido) estão por volta de 0,180.

Com o objetivo de fazer um teste adicional da equação (3.13), calculamos o módulo de elasticidade de outra maneira. O software Quantum Espresso, usado em nossos cálculos, tem algoritmos capazes de calcular as pressões sobre uma célula deformada. Podemos fazer um gráfico de pressão uniaxial em função da deformação e daí extrair os valores de Y , aproximando a derivada $Y = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ através de diferenças finitas, definidas por:

$$Y(\sigma_n) = \frac{\sigma_{n+1} - \sigma_n}{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n} \quad (5.1)$$

onde σ_n e ε_n representam o n -ésimo valor de σ e ε nos dados, respectivamente. A figura 5.9, feita com os dados da deformação D2, mostra que a comparação dos valores de Y obtidos desta forma com aqueles obtidos através da equação (3.13) é muito boa, o que nos fornece mais evidências da validade da equação (3.13).

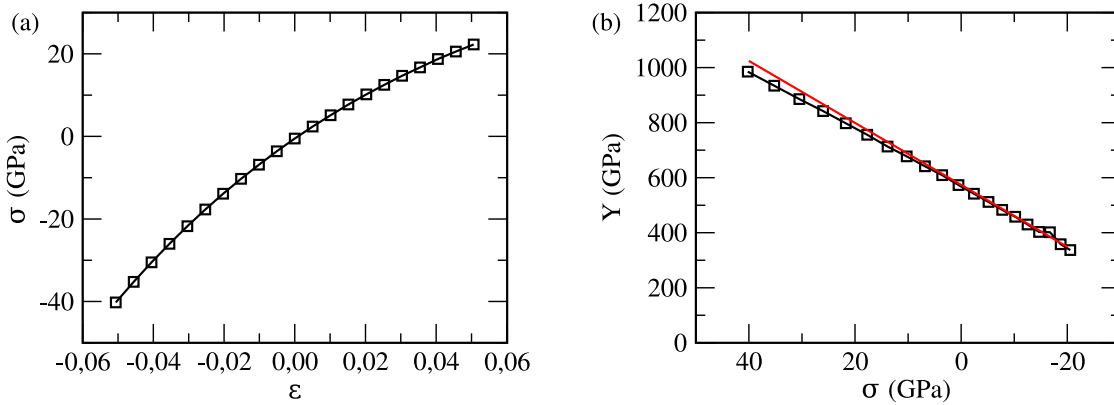


Figura 5.9: (a) Pressão uniaxial em função do alongamento (dados gerados pelo Quantum Espresso para a deformação D2). (b) Y calculado por diferenças finitas a partir dos dados da figura (a). A reta vermelha é $Y = Y_0 + Y'\sigma$, com $Y_0 = 574$ GPa e $Y' = 11,26$.

5.3 Resultados

Em todos os cálculos desta seção, a dimensão a da supercélula foi escolhida de forma a deixar um espaço de vácuo de $6,7 \text{ \AA}$ entre imagens adjacentes do nanofio, medido entre centros atômicos, valor determinado através dos testes de convergência da seção 5.1.

5.3.1 Geometria e energia total

O processo de otimização de geometria nos fornece a geometria de equilíbrio dos nanofios, na qual as posições atômicas não são exatamente as mesmas do cristal ideal. A figura 5.10 mostra o nanofio F1.2 antes e depois da otimização de geometria, na forma de cortes transversais. Antes da otimização, os átomos estão na posição que teriam no cristal ideal. Depois da otimização, as mudanças nas posições atômicas são pequenas. A diferença entre as figuras no papel é difícil de perceber, mas pode ser vista muito mais claramente na tela do computador, através de uma animação que mostra sucessivamente as posições iniciais e finais dos átomos. O fio fica com

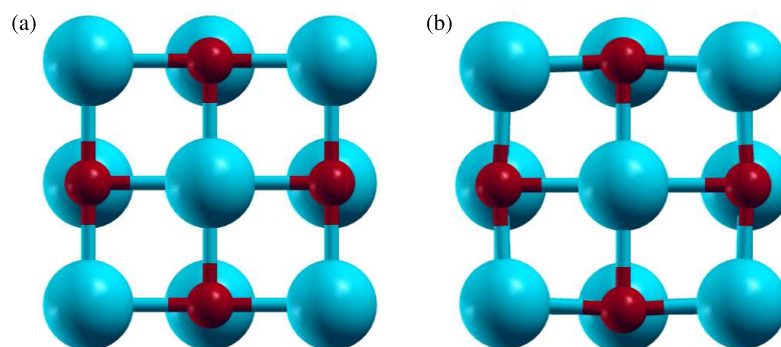


Figura 5.10: (a) Corte transversal do nanofio F1.2 *antes* da otimização de geometria. (b) O mesmo nanofio *depois* da otimização de geometria.

uma seção transversal levemente mais arredondada, e os os átomos se deslocam de uma distância de até $0,088 \text{ \AA}$ no plano em relação às suas posições iniciais. O deslocamento dos átomos em planos alternados do nanofio não é idêntico: nos planos com átomos de magnésio nos cantos ocorrem deslocamentos atômicos bem maiores do que nos planos com átomos de oxigênio nos cantos, como mostra o esquema da figura 5.11. A figura 5.12 mostra a comparação antes/depois para o nanofio F2.3, para o qual os resultados são semelhantes, mas neste caso temos deslocamentos atômicos de até $0,19 \text{ \AA}$ nos três átomos localizados em cada canto do nanofio, e os deslocamentos dos átomos restantes são muito menores que este valor. Os resultados para os outros 10 nanofios são semelhantes a estes dois que foram mostrados.

Todos os nanofios estudados se contraem na direção do seu eixo em relação às posições atômicas do cristal sólido (as ligações atômicas ficam mais curtas e os planos atômicos ficam mais próximos entre si). A tabela 5.2 mostra o parâmetro c de equilíbrio para todos os nanofios, que corresponde à dimensão da supercélula, ou seja, 2 vezes a distância entre dois planos atômicos adjacentes, uma vez que em nossos cálculos a supercélula contém 2 planos atômicos.

A mesma tabela mostra também a energia total por átomo de cada nanofio. Esta grandeza é uma medida da estabilidade relativa de cada nanofio, sendo que os fios

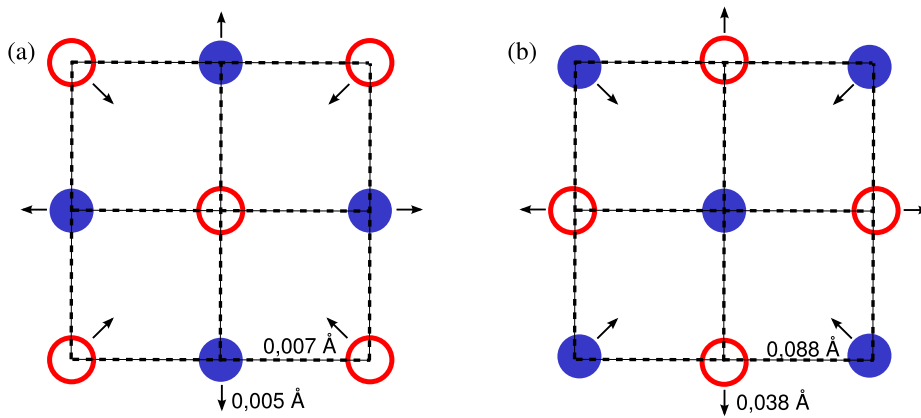


Figura 5.11: Esquema mostrando os deslocamentos atômicos no nanofio F1.2 durante o processo de otimização de geometria. (a) O plano com oxigênio nos cantos permanece praticamente inalterado, com movimentos atômicos menores que $0,01 \text{ \AA}$. (b) O plano com magnésio nos cantos apresenta deslocamentos de até $0,088 \text{ \AA}$.

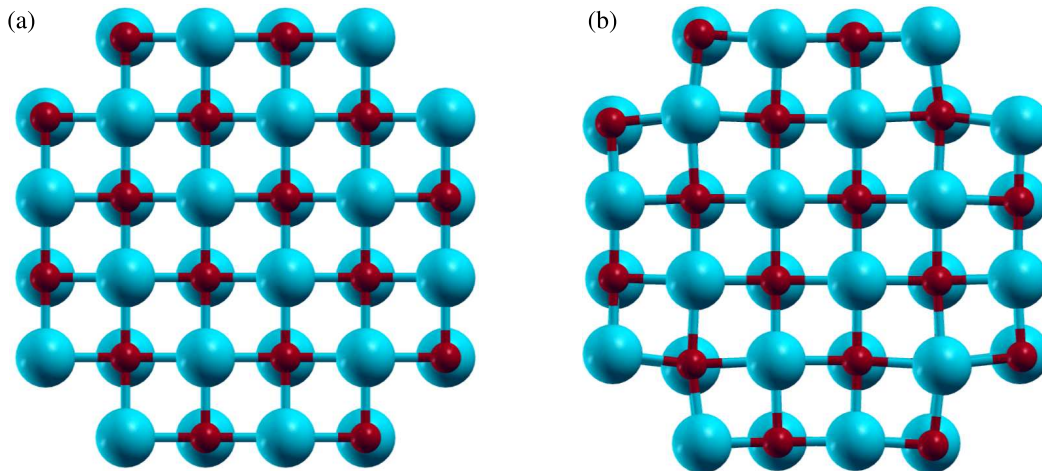


Figura 5.12: (a) Corte transversal do nanofio F2.3 *antes* da otimização de geometria. (b) O mesmo nanofio *depois* da otimização de geometria. Átomos de Mg em azul; átomos de O em vermelho.

com energia mais baixa são mais estáveis. A energia total por átomo do material sólido é tomada como *zero* e as energias dos nanofios são calculadas relativamente a este valor.

Nanofio	c_0 (Å)	$E_{\text{tot}}/\text{át.}$ (eV)	$band\ gap$ (eV)	Y_0 (GPa)
F1.1	3,849	0,712	2,92	728
F1.2	3,953	0,460	3,13	573
F1.3	4,009	0,338	3,25	498
F1.4	4,043	0,267	3,30	458
F1.5	4,068	0,220	3,37	434
F2.1	3,918	0,517	2,80	623
F2.2	3,993	0,356	2,99	526
F2.3	4,038	0,271	3,13	470
F2.4	4,065	0,221	3,22	440
F3.1	3,961	0,409	2,75	566
F3.2	4,015	0,301	2,88	499
F3.3	4,052	0,237	3,02	456
sólido	4,190	0,000	4,79	322

Tabela 5.2: Parâmetros obtidos através de cálculos baseados em DFT: valor de equilíbrio do parâmetro c da célula; energia total por átomo (relativa à energia total por átomo do material sólido, tomada como *zero*); $band\ gap$; valor de equilíbrio do módulo de elasticidade. As dimensões da célula são diferentes para cada nanofio, mas o espaço entre imagens periódicas, medido entre centros atômicos, é sempre de 6,7 Å.

5.3.2 Estrutura eletrônica

Apresentamos agora a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) dos nanofios. A supercélula utilizada para os nanofios é tetragonal ($a = b \neq c$). No entanto, como nanofios são estruturas unidimensionais, a dispersão nas bandas de energia nas direções perpendiculares ao eixo do fio é nula, e por esse motivo plotamos a estrutura de bandas unicamente na direção $\Gamma - Z$. Os resultados indicam que os nanofios são estruturas de gap direto, da mesma forma que o material sólido, mas seu gap é consideravelmente menor.

Desta vez ilustramos os resultados para as bandas de energia e DOS dos fios F1.4 (figura 5.13) e F2.3 (figura 5.14). A banda dos demais fios é essencialmente semelhante a essas duas que foram mostradas. A tabela 5.2 mostra o $band\ gap$ de todos os nanofios.

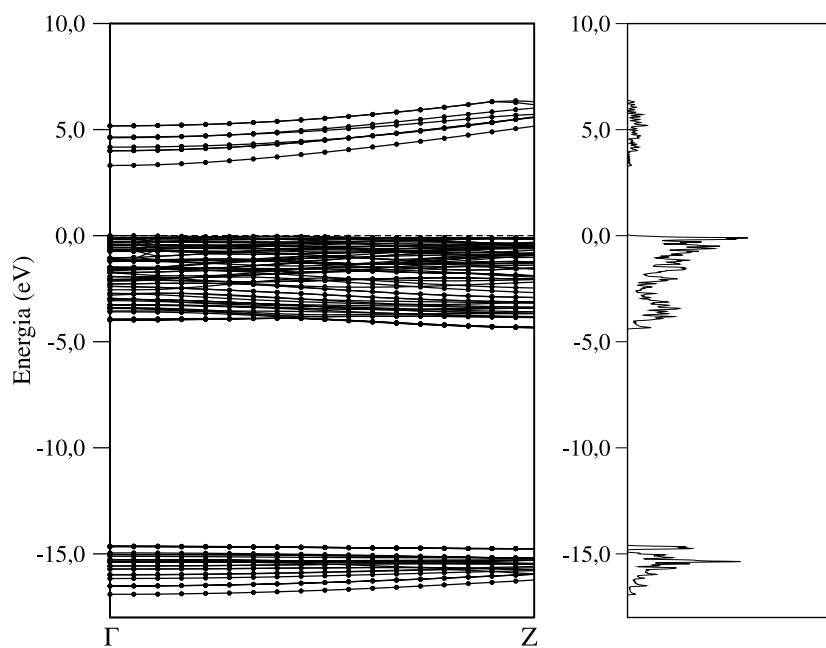


Figura 5.13: Estrutura de bandas e densidade de estados do nanofio F1.4.

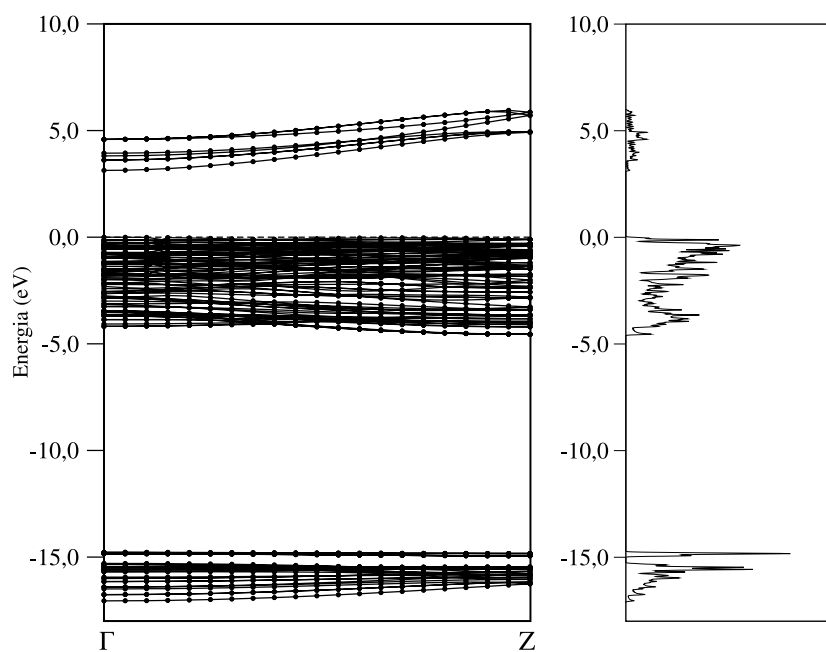


Figura 5.14: Estrutura de bandas e densidade de estados do nanofio F2.3.

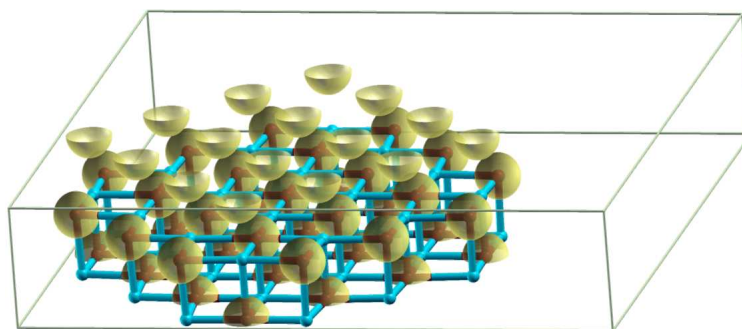


Figura 5.15: Isosuperfícies de densidade eletrônica para o nanofio F3.2, em amarelo, mostrando que a densidade eletrônica do sistema está concentrada sobre os átomos de oxigênio, da mesma forma que no cristal sólido.

Atenção: É importante ter atenção aos comentários da seção 4.2.1 sobre a validade dos autovalores correspondentes a estados não ocupados obtidos por cálculos baseados em DFT, e da seção 5.1, que mostra a sensibilidade desses valores ao espaço de vácuo. Podemos ver na tabela que a tendência em cada uma das famílias é de aumento do *band gap* com o aumento do tamanho dos nanofios. Caso tivéssemos feito os cálculos utilizando um tamanho de vácuo diferente, a tendência geral seria a mesma, mas os valores específicos obtidos seriam diferentes, como mostram os resultados da seção 5.1.

Obtivemos praticamente os mesmos resultados para a densidade eletrônica dos nanofios que para o material sólido. Como mostra a figura 5.15, a densidade eletrônica do nanofio também é esférica e concentrada sobre os átomos de oxigênio, semelhante ao resultado obtido para o material sólido, no capítulo anterior. Nos outros 11 nanofios estudados, a mesma característica é encontrada.

5.3.3 Módulo de elasticidade

O módulo de elasticidade dos nanofios foi calculado pelo mesmo método ilustrado nas seções 4.2.2 e 5.2. Utilizamos exclusivamente a deformação D2, uma vez que

ela é muito mais eficiente computacionalmente e já foi observado que produz resultados próximos à da deformação D1, como mostram as seções citadas. A tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos para todos os nanofios. Os valores do coeficiente de variação com a pressão Y' foram omitidos por não serem importantes para nossa análise, que enfatiza os valores de equilíbrio.

5.4 Análise

5.4.1 Leis de escala

Notamos que as propriedades dos nanofios se aproximam das propriedades do material sólido à medida que consideramos nanofios com diâmetros maiores. Por exemplo, os parâmetros c de equilíbrio dos nanofios da família F1, em ordem de tamanho, são: 3,847; 3,952; 4,009; 4,043; 4,068 Å. Os valores aumentam conforme aumenta a seção transversal dos nanofios, tendendo ao valor do material sólido (4,190 Å). Estas tendências estão claramente visíveis na figura 5.16, onde podemos ver também as diferenças entre as famílias. Se considerarmos o número de átomos (que é proporcional à área da seção transversal) como medida do tamanho de um nanofio, vemos claramente estas diferenças, onde os nanofios da família F1 apresentam valores mais próximos dos do material sólido que os nanofios das famílias F2 e F3, comparando-se nanofios do mesmo tamanho.

Existem, no entanto, indícios de que o parâmetro dimensional mais adequado para caracterizar o tamanho de um nanofio é o perímetro e não a área, como mostra o trabalho de Justo, Menezes e Assali [39]. Trabalhando com nanofios de silício, eles mostram que a energia total por átomo de um nanofio deve ser proporcional ao *inverso do perímetro*, onde a constante de proporcionalidade depende do tipo de superfície do fio. No caso específico de nanofios de silício crescidos na direção $\langle 100 \rangle$, tratados no artigo, os nanofios com superfícies puras $\{110\}$ representam o

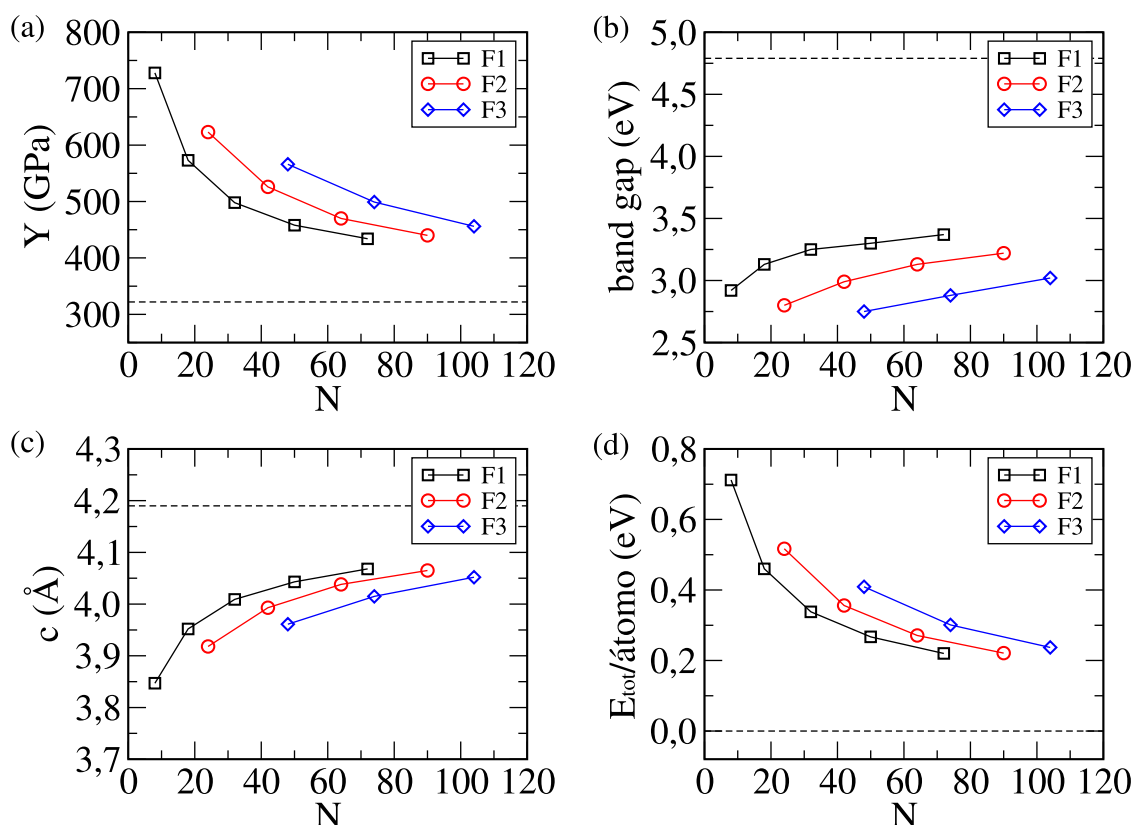


Figura 5.16: Parâmetros dos nanofios em função do número de átomos na célula: (a) módulo de elasticidade; (b) *band gap*; (c) dimensão c no equilíbrio; (d) Energia total por átomo (relativa à energia no cristal sólido, tomada como zero). As linhas tracejadas representam os valores no cristal sólido.

limite inferior de energia total (menor constante de proporcionalidade), os nanofios com superfícies puras $\{100\}$ representam o limite superior de energia total (maior constante de proporcionalidade), e os nanofios com superfícies mistas têm sua energia total entre estes dois extremos.

Com base nestas conclusões, mostramos novamente os mesmos dados da figura 5.16, mas desta vez em função do inverso do perímetro dos nanofios, esclarecendo-se que o perímetro foi medido da forma ilustrada na figura 5.17. Os resultados relativos a E_{tot} , Y e c_0 em função do inverso do perímetro estão nas figuras 5.18, 5.19 e 5.20, respectivamente. Dentro de cada família de nanofios, a relação entre os resultados

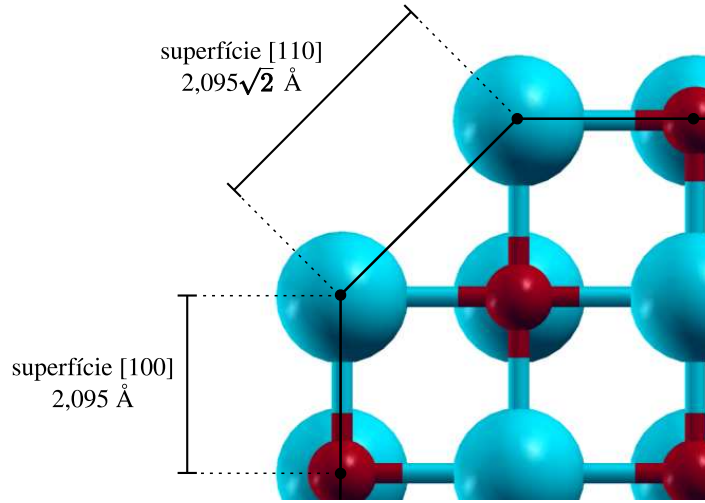


Figura 5.17: Ilustração da forma como foi calculado o perímetro dos nanofios.

mostrados e $1/P$ é em geral linear. A exceção a esta regra são os dois nanofios com menor número de átomos: o nanofio F1.2, cujos resultados se desviam levemente da reta formada pelos resultados dos demais nanofios, e o nanofio F1.1, cujos resultados se desviam fortemente desta reta, o que provavelmente se deve ao pequeno tamanho da seção transversal destes dois nanofios.

Com os dados das figuras 5.18, 5.19 e 5.20, e fazendo-se a suposição razoável que os resultados para os nanofios devem se aproximar dos resultados para o cristal de MgO sólido à medida que $1/P$ tende a zero, podemos propor *leis de escala* para a energia total por átomo E_{tot} , o módulo de elasticidade Y_0 e a dimensão da célula c_0 , dadas pelas seguintes equações:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot(sol)}} + K_E \frac{1}{P} \quad (5.2)$$

$$Y_0 = Y_{0(\text{sol})} + K_Y \frac{1}{P} \quad (5.3)$$

$$c_0 = c_{0(\text{sol})} + K_c \frac{1}{P} \quad (5.4)$$

onde o subscrito (sol) refere-se aos resultados para o cristal sólido. As três leis acima

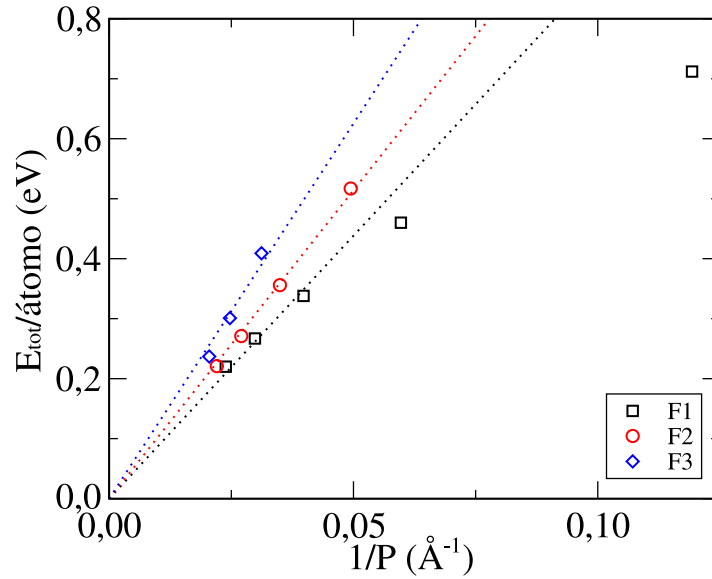


Figura 5.18: Energia total por átomo dos nanofios, em função do inverso do perímetro (relativa à energia no cristal sólido, tomada como *zero*). As linhas pontilhadas são os valores fornecidos pela lei de escala, equação (5.2).

representam razoavelmente bem os nossos resultados. As constantes de proporcionalidade K_E , K_Y e K_c podem ser determinadas a partir destes resultados, usando o método dos mínimos quadrados para obter o melhor ajuste possível aos dados. Os valores encontrados estão apresentados na tabela 5.3, e as retas fornecidas pelas leis de escala são exibidas na forma de linhas pontilhadas sobre os resultados originais nos gráficos das figuras 5.18, 5.19 e 5.20. A concordância das leis de escala com os resultados não é perfeita, em especial porque retas que passem sobre os resultados de cada família não convergiriam exatamente para os resultados do cristal sólido quando $1/P$ é igual a zero, mas chegam próximo disso, e por isso a concordância é razoável.

As constantes de proporcionalidade K_E , K_Y e K_c que estão na tabela 5.3 foram obtidas através de ajuste de mínimos quadrados das equações (5.2), (5.3) e (5.4) com os resultados de cada família de nanofios, desprezando-se no ajuste os pontos referentes aos nanofios F1.1 e F1.2, que não compartilham da tendência linear

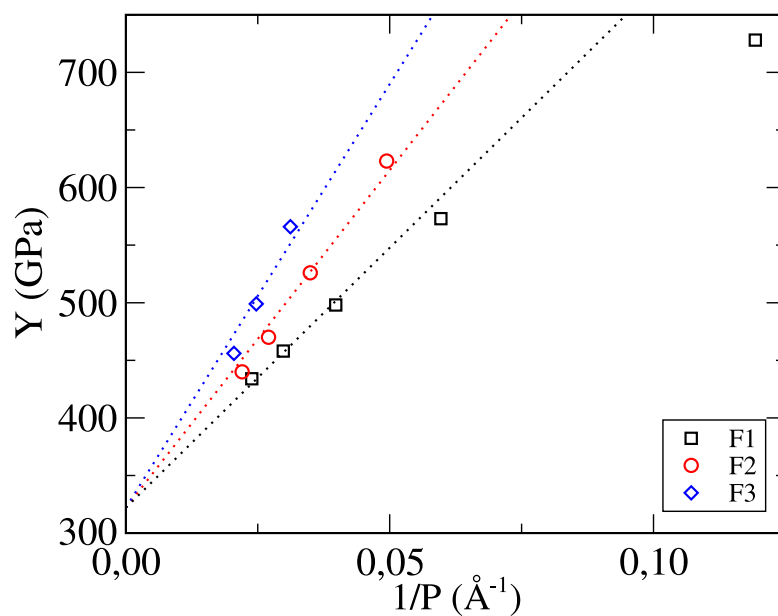


Figura 5.19: Módulo de elasticidade dos nanofios, em função do inverso do perímetro. As linhas pontilhadas são os valores fornecidos pela lei de escala, equação (5.3).

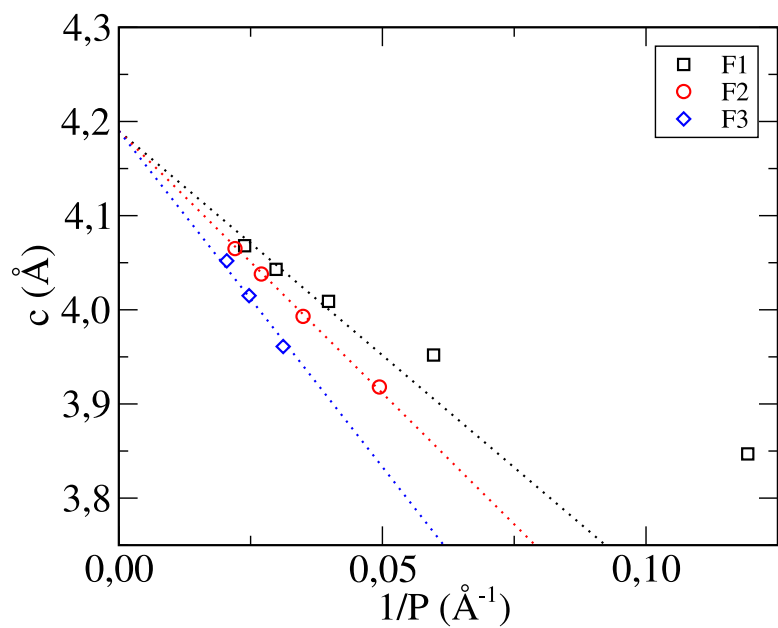


Figura 5.20: Dimensão c_0 de equilíbrio dos nanofios, em função do inverso do perímetro. As linhas pontilhadas são os valores fornecidos pela lei de escala, equação (5.4).

Família	K_Y (GPa·Å)	K_E (Å ²)	K_c (eV·Å)
F1	4514	-4,766	8,765
F2	5861	-5,571	10,282
F3	7356	-7,138	12,510

Tabela 5.3: Constantes utilizadas nas leis de escala, equações (5.2) a (5.4).

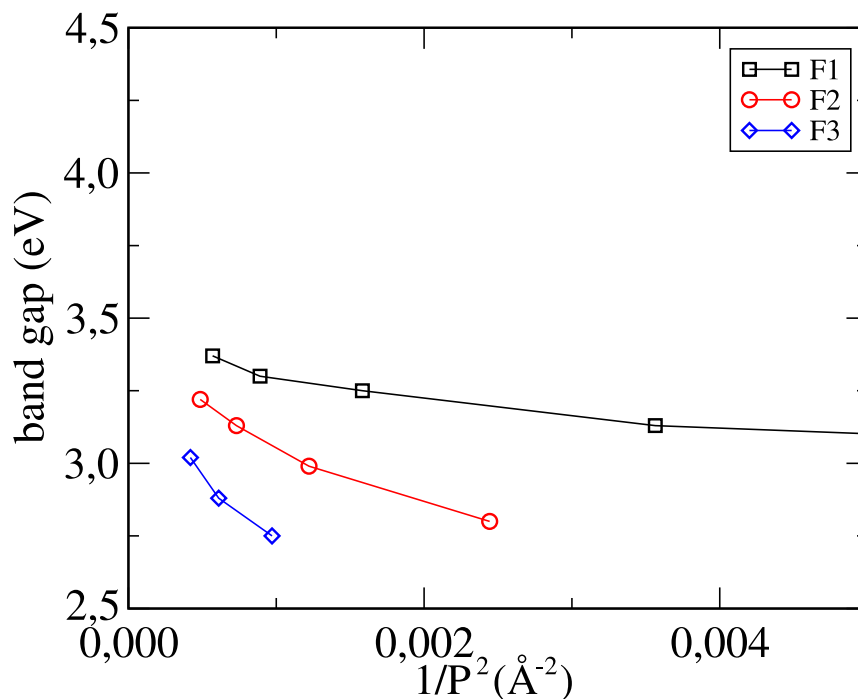


Figura 5.21: *Band gap* dos nanofios, em função do inverso do perímetro ao quadrado. Os resultados não mostram uma relação linear e não se aproximam do valor para o cristal sólido (4,79 eV) quando $1/P^2$ tende a zero.

exibida pelos nanofios maiores.

Quanto ao *band gap* dos nanofios, uma análise inicial indica que ele deveria aumentar proporcionalmente a $1/P^2$ devido a efeitos de confinamento quântico, da mesma forma que os níveis quânticos de energia em um poço de potencial de largura ℓ , que são proporcionais a $1/\ell^2$. No entanto, o gráfico do *band gap* em função de $1/P^2$, mostrado na figura 5.21, não confirma esta análise: a relação não é linear, e o limite dos valores de *band gap* quando $1/P^2$ tende a zero é um valor muito mais baixo que o valor do *band gap* para o cristal sólido (4,79 eV). Além disso, os valores de *band*

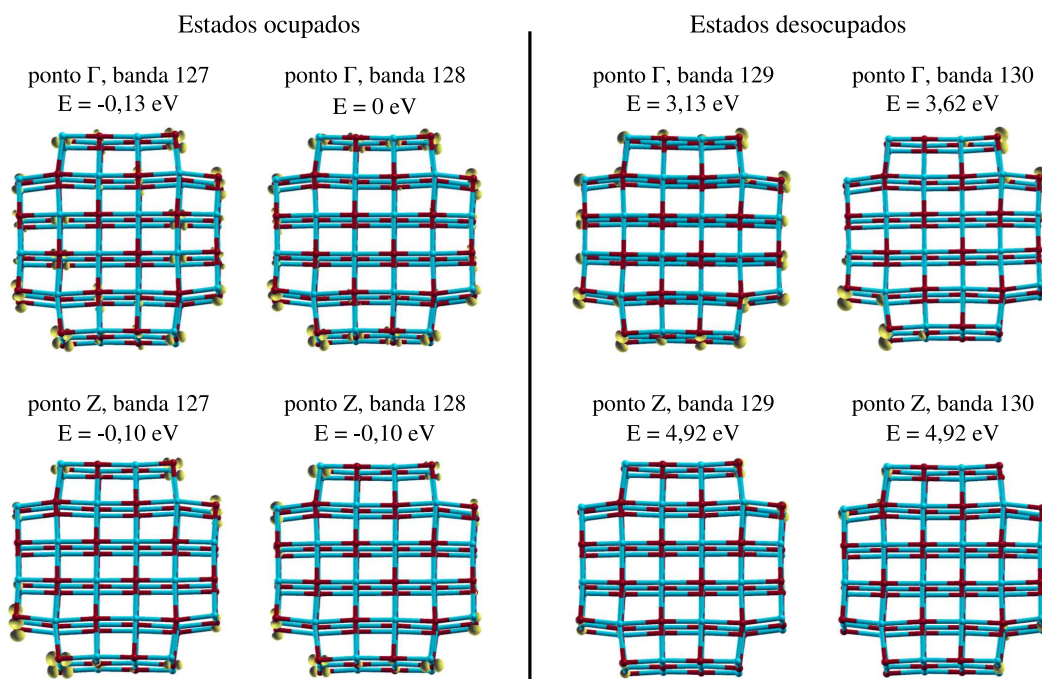


Figura 5.22: Densidades de probabilidade $|\Psi|^2$ de alguns estados do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do nanofio F2.3. As densidades de probabilidade ilustradas estão concentradas na superfície do fio, sugerindo que o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução deste nanofio são dominados por estados de superfície.

gap diminuem com a redução do tamanho do fio, quando o modelo de confinamento quântico prevê justamente o contrário, já que, quanto menor o fio, maiores deveriam ser os efeitos de confinamento. Esta discrepância provavelmente é explicada pela presença de estados de superfície: é provável que os estados do fundo da banda de condução dos nanofios sejam estados de superfície, e os estados que correspondem aos estados da banda de condução do cristal sólido estejam em energias mais altas no nanofio. Ilustramos na figura 5.22 as densidades de probabilidade $|\Psi|^2$ de alguns estados próximos do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução do nanofio F2.3, as quais estão concentradas próximo à superfície do fio, o que sugere fortemente que o *band gap* nos nanofios estudados é de fato determinado por estados de superfície.

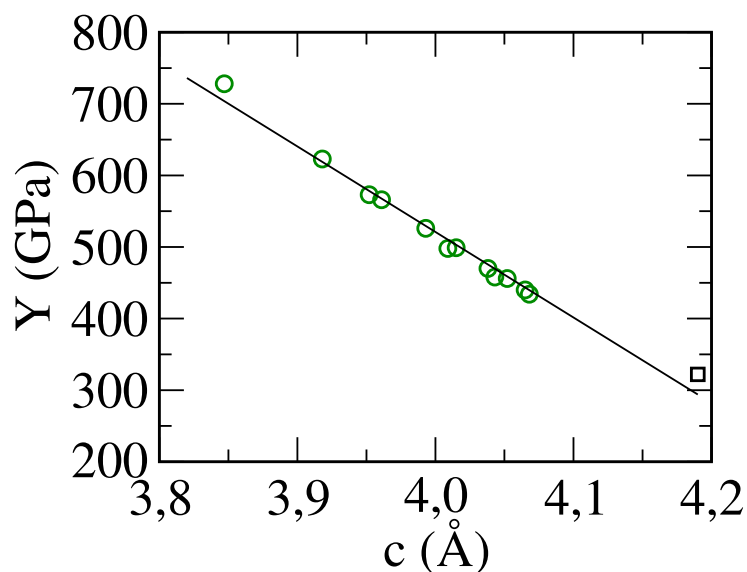


Figura 5.23: Gráfico mostrando a relação linear entre o módulo de elasticidade no equilíbrio Y e a dimensão de equilíbrio da célula c . O quadrado corresponde ao cristal sólido; os demais pontos correspondem aos nanofios.

5.4.2 Módulo de elasticidade e comprimento das ligações

Agora vejamos a relação entre o módulo de elasticidade no equilíbrio Y_0 e a dimensão do nanofio na direção axial, representada pelo parâmetro c_0 . O gráfico na figura 5.23 mostra que existe uma relação linear entre essas grandezas: quanto menor o valor de c_0 , ou seja, quanto menor a distância entre os planos atômicos do nanofio, ou quanto menor a distância de ligação Mg-O na direção axial, maior é o valor de Y_0 , mostrando que os nanofios são mais rígidos que o cristal sólido.

5.4.3 Modelo para a estabilidade relativa

A estabilidade de um nanofio é determinada pela energia total por átomo que calculamos anteriormente. Quanto maior este valor, menos estável é o nanofio em comparação com o material sólido. Como mostra a tabela 5.2, a energia total dos nanofios estudados é maior que a do material sólido, por cerca de 0,2 a 0,8 eV

Nanofio	F	S	E_{calc} (eV)	E_{mod} (eV)	ΔE (eV)
F1.1	4,000	5,000	0,712	0,719	0,007
F1.2	4,667	7,111	0,460	0,456	-0,004
F1.3	5,000	8,250	0,338	0,334	-0,004
F1.4	5,200	8,960	0,267	0,264	-0,003
F1.5	5,333	9,444	0,220	0,219	-0,001
F2.1	4,667	7,667	0,517	0,520	0,003
F2.2	5,048	8,762	0,356	0,357	0,001
F2.3	5,250	9,375	0,271	0,274	0,003
F2.4	5,378	9,778	0,221	0,223	0,002
F3.1	5,000	8,833	0,409	0,401	-0,008
F3.2	5,243	9,514	0,301	0,295	-0,006
F3.3	5,385	9,923	0,237	0,235	-0,002
sólido	6,000	12,000	0,000	0,007	0,007

Tabela 5.4: Comparação entre os valores de energia obtidos por cálculos *ab-initio* e aqueles obtidos com nosso modelo. F = número médio de primeiros vizinhos por átomo do nanofio; S = número médio de segundos vizinhos por átomo do nanofio; E_{calc} = energia total por átomo obtida por cálculos *ab-initio*; E_{mod} = energia total por átomo obtida pelo modelo da equação (5.7); ΔE = diferença entre elas.

por átomo. Construimos um modelo que é capaz de relacionar estas diferenças de energia com o número de primeiros e segundos vizinhos de cada átomo do fio.

Cada átomo i do fio tem um número de primeiros vizinhos f_i e um número de segundos vizinhos s_i . Em um cristal perfeito de MgO, $f_i = 6$ e $s_i = 12$ para todos os átomos, mas no nanofio estes valores variam de acordo com a posição do átomo, sendo menores para átomos na superfície.

Calculamos o número médio de primeiros vizinhos por átomo do nanofio, F , e o número médio de segundos vizinhos por átomo do nanofio, S , através das expressões:

$$F = \frac{1}{N} \sum_i f_i \quad (5.5)$$

$$S = \frac{1}{N} \sum_i s_i \quad (5.6)$$

Estes dois valores são suficientes para criar um modelo que prevê a energia total

(e portanto a estabilidade relativa) dos nanofios usados neste estudo. Este modelo com dois parâmetros aparenta ser o mais simples que é capaz de explicar os dados. Um modelo com um único parâmetro, considerando apenas o número de primeiros vizinhos F , foi tentado mas não se mostrou capaz de gerar bons resultados. Observando que a energia total por átomo tem uma relação *linear* com F e S , fazemos um ajuste de mínimos quadrados com os dados de energia total da tabela 5.2 para obter os coeficientes da seguinte relação, que representa com precisão a energia total por átomo de todos os nanofios das três famílias:

$$E_{\text{tot}} = 3,1761 - 0,7580 F + 0,1149 S \quad (\text{eV}) \quad (5.7)$$

O coeficiente de F na equação (5.7) é negativo, como esperado, já que, sendo o MgO um cristal iônico onde os primeiros vizinhos são átomos diferentes (Mg-O), a interação eletrostática entre eles é *atrativa* e contribui para *diminuir* a energia total. O coeficiente de S , por outro lado, é positivo, já que os segundos vizinhos são átomos iguais (Mg-Mg ou O-O), portanto a interação eletrostática entre eles é *repulsiva* e contribui para *aumentar* a energia total.

A tabela 5.4 mostra que os resultados obtidos com este modelo são muito bons. A diferença entre a energia total obtida pelos cálculos *ab-initio* e aquela obtida pela equação (5.7) é menor que 0,01 eV/átomo em todos os casos. Os nanofios mais finos possuem muitos átomos próximos à superfície, com menor número de vizinhos em comparação com os átomos do cristal sólido, o que faz com que a energia desses nanofios seja maior e eles sejam, por consequência, relativamente menos estáveis que os nanofios de seção transversal maior.

Capítulo 6

Conclusão

Estudamos propriedades estruturais e mecânicas de nanofios de MgO de diâmetros menores que 2 nm, divididos em três famílias de acordo com o seu formato. O estudo se fundamentou em cálculos *ab-initio* baseados em DFT, utilizando o método de ondas planas na aproximação do pseudopotencial. Podemos tirar algumas conclusões dos resultados obtidos.

À medida que a área da seção transversal do nanofio aumenta, a energia total, a geometria de equilíbrio, o *band gap* e o módulo de elasticidade se aproximam dos valores do material sólido.

O módulo de elasticidade obtido para os nanofios é muito maior que o módulo de elasticidade do material sólido, chegando a ser aproximadamente o dobro deste nos fios menores. Em todos os nanofios estudados, verificamos que a distância entre planos atômicos na direção axial é menor que a do cristal sólido e há uma relação linear entre essa distância e o módulo de elasticidade, o que torna os nanofios muito mais rígidos que o cristal sólido.

Descrevemos a energia total, o módulo de elasticidade e a dimensão c dos nanofios através de *leis de escala* que relacionam estas grandezas com o inverso do perímetro do fio. As leis de escala encontradas descrevem bem as propriedades dos

nanofios estudados, com exceção dos dois nanofios com menor número de átomos (F1.1 e F1.2). Além disso, a energia total, o módulo de elasticidade e a dimensão c dependem dos tipos de superfície que formam as faces laterais do nanofio. Os nanofios da família F1, com faces laterais do tipo $\{100\}$, possuem as menores energias totais, os menores módulos de elasticidade e os maiores valores de c , quando comparados aos nanofios das outras famílias, que possuem faces laterais mistas $\{100\}$ e $\{110\}$. A maior estabilidade dos nanofios quadrados está de acordo com resultados experimentais [4], que mostram que os nanofios de MgO crescidos pelo método VLS são predominantemente quadrados, com faces laterais $\{100\}$.

Não foi encontrada uma lei de escala para o *band gap*, que diminui com a redução da área da seção transversal dos nanofios, quando o esperado seria o contrário, devido ao efeito de confinamento quântico. Isto se deve ao fato do *band gap* dos nanofios ser determinado por estados de superfície. Além disso, o *band gap* obtido nos cálculos parece ser sensível ao tamanho do espaço de vácuo na célula. Mesmo se tivermos um espaço de vácuo suficiente para obter a convergência da energia total, da geometria e dos autovalores da banda de valência, ainda assim pode haver uma alteração de cerca de 0,2 eV nos autovalores da banda de condução e no tamanho do *band gap*, se o espaço de vácuo for aumentado. É possível que essa variação seja causada por interações entre as imagens periódicas dos nanofios. Para confirmar esta suposição, teríamos que fazer um estudo mais aprofundado dos efeitos da variação do espaço de vácuo sobre a estrutura eletrônica dos nanofios.

A energia total por átomo de um nanofio é uma medida de sua estabilidade relativa. Relacionamos a energia total com o número de primeiros e segundos vizinhos de cada átomo do fio, através de um modelo simples, que apresenta um erro menor que 0,01 eV por átomo, mostrando que a coordenação dos átomos é um parâmetro importante na determinação da energia dos fios.

Apêndice A

Método de Hartree-Fock

O método de Hartree-Fock será apresentado resumidamente aqui devido à sua importância histórica. Apesar de suas raízes estarem na década de 30, ele é a base de vários métodos de química quântica que estão em uso até hoje.

Informações sobre notação: O elétron pode ter duas orientações de spin: *spin para cima* (\uparrow) e *spin para baixo* (\downarrow). Por esse motivo, a função de onda de um elétron tem 4 coordenadas (3 coordenadas espaciais mais a do spin). Abaixo utilizamos a seguinte notação: $\mathbf{x} = (x, y, z, s)$ indica as coordenadas espaciais mais spin; $\mathbf{r} = (x, y, z)$ indica apenas as coordenadas espaciais; $\psi(\mathbf{x})$ indica a função de onda completa (espacial mais spin, também chamada de *spin-orbital*); $\varphi(\mathbf{r})$ indica apenas a parte espacial da função de onda; $\eta(s)$ indica a parte do spin. Assim temos:

$$\psi(\mathbf{x}) = \varphi(\mathbf{r}) \cdot \eta(s) \tag{A.1}$$

Suponha um sistema com N elétrons. No método de Hartree-Fock, a função de onda de vários elétrons $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ é construída a partir de funções de onda de um elétron $\psi_1(\mathbf{x}), \psi_2(\mathbf{x}), \dots$. A função de onda de vários elétrons Ψ deve ser anti-simetrizada, ou seja, deve trocar de sinal quando as posições de dois elétrons

são trocadas entre si:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (\text{A.2})$$

Para atender a esta propriedade, Ψ é construída como um *determinante de Slater*:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{bmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Com esta função de onda, podemos calcular a energia total do sistema:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (\text{A.4})$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano do sistema, $\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee}$.

No método de Hartree-Fock, o estado fundamental do sistema é dado pelo conjunto dos $\psi_i(\mathbf{x})$ que minimizam a energia E , de acordo com o princípio variacional. Esta minimização é feita com o método dos *multiplicadores de Lagrange* [7, 40]. Para sistemas de camada fechada (sistemas nos quais cada orbital ocupado contém 2 elétrons e o spin total do sistema é zero), obtém-se a equação:

$$\hat{F} \varphi_i = E_i \varphi_i \quad (\text{A.5})$$

onde \hat{F} é o *operador de Fock*:

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_j (2\hat{J}_j - \hat{K}_j) \quad (\text{A.6})$$

onde a soma em j é sobre os orbitais ocupados do sistema e os operadores \hat{h} , \hat{J}_j e

\hat{K}_j são dados por:

$$\hat{h} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_A|} \quad (\text{A.7})$$

$$\hat{J}_j \varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right] \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{A.8})$$

$$\hat{K}_j \varphi_i(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\int \varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_i(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{A.9})$$

\hat{J}_j representa a repulsão coulombiana entre dois elétrons, enquanto \hat{K}_j representa a *interação de troca* (ou *exchange* em inglês). A soma em A é sobre os núcleos atômicos presentes no sistema. A interação de troca é um efeito puramente quântico, sem análogo clássico. Ele aparece devido aos elétrons serem férmions e à consequente anti-simetrização da função de onda.

Como o operador \hat{F} depende das funções de onda, não podemos resolver a equação (A.5) diretamente. A resolução exige um procedimento *auto-consistente*, semelhante ao descrito na seção 2.2.

O método de Hartree-Fock transforma o problema de muitos elétrons em um problema equivalente (mas aproximado) de um elétron.

Referências

- [1] W. Lu *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, R387 (2006).
- [2] A. Javey *et al.*, Nano Letters **7**, 773 (2007).
- [3] G. F. Zheng *et al.*, Nature Biotechnology **23**, 1294 (2005).
- [4] G. Kim *et al.*, J. Appl. Phys. **102**, 104906 (2007).
- [5] T. Yanagida *et al.*, J. Appl. Phys **104**, 016101 (2008).
- [6] G. Kim *et al.*, J. Phys. Chem. Solids **69**, 1491 (2008).
- [7] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto, *Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional* (Ed. Livraria da Física, 2004).
- [8] P. Hohenberg e W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [9] W. Kohn e L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [10] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. **71**, 1253 (1999).
- [11] K. Capelle, *A bird's-eye view of density-functional theory*, arXiv:cond-mat/0211443, acessível em <http://arxiv.org> (2006).
- [12] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Soc. **23**, 542 (1927).
- [13] E. Fermi, Z. Physik **48**, 73 (1928).
- [14] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [15] J. P. Perdew *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [16] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [17] C. Lee, W. Yang e R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- [18] D. M. Ceperley e B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [19] J. P. Perdew e A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).

- [20] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid state physics* (Saunders College Publishing, 1976).
- [21] D. J. Singh, *Planewaves, pseudopotentials and the LAPW method* (Kluwer Academic Publishers, 1994).
- [22] H. J. Monkhorst e J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [23] N. Troullier e J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 1993 (1991).
- [24] U. von Barth, em *The electronic structure of complex systems*, editado por P. Phariseau e W. Temmerman (Plenum, 1984).
- [25] A. M. Rappe *et al.*, Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- [26] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [27] P. Giannozzi *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [28] R. Rurali e N. Lorente, Phys. Rev. Lett. **94**, 026805 (2005).
- [29] M. T. McDowell, A. M. Leach e K. Gall, Nano Letters **8**, 3613 (2009).
- [30] G. Wang e X. Li, J. Appl. Phys. **104**, 113517 (2008).
- [31] E. W. Wong, P. E. Sheehan e C. M. Lieber, Science **277**, 1971 (1997).
- [32] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [33] M. Parrinello e A. Rahman, J. Appl. Phys. **52**, 7182 (1981).
- [34] S. H. C. Liang e I. D. Gay, J. Catal. **101**, 293 (1986).
- [35] P. Villars e L. D. Calvert, *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*, vol. 4 (ASM International, 1991), 2^a ed.
- [36] D. M. Roessler e W. C. Walker, Phys. Rev. **159**, 733 (1967).
- [37] Y. Xu e W. Y. Ching, Phys. Rev. B **43**, 4461 (1991).
- [38] R. G. Munro, Relatório técnico NISTIR 6853, National Institute of Standards and Technology (2002), <http://www.ceramics.nist.gov/srd/summary/MgO.htm>, acessado em 15/10/2009.
- [39] J. F. Justo, R. D. Menezes e L. V. C. Assali, Phys. Rev. B **75**, 045303 (2007).
- [40] P. W. Atkins e R. S. Friedman, *Molecular quantum mechanics* (Oxford University Press, 2005), 4^a ed.