

Frederico Ramos Fioravante

**Estudo de Nanofios
Monoatômicos Por Métodos
de Primeiros Princípios**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2002

**Estudo de Nanofios
Monoatômicos Por Métodos
de Primeiros Princípios**

Frederico Ramos Fioravante

**Estudo de Nanofios
Monoatômicos Por Métodos
de Primeiros Princípios**

Frederico Ramos Fioravante

Orientador: Prof. Ricardo Wagner Nunes

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil

2002

Dedico esta dissertação

*Aos meus pais, ao meu irmão
e à minha irmã*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ricardo Wagner Nunes por ter me proporcionado, como orientador, a oportunidade de realizar este trabalho de dissertação. Ao Moisés, ao Kagimura e aos professores Hélio Chacham e Mário Sérgio por terem me ajudado em muitas de minhas dúvidas em diversos assuntos. A UFMG por ter me proporcionado ensino superior de qualidade e gratuito. Aos funcionários do departamento de Física pelos serviços prestados. Aos amigos que fiz na pós-graduação, pelos momentos de descontração, e à CAPES, pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho são apresentados os resultados de relaxações de fios metálicos monoatômicos infinitos com geometrias linear e em zig-zag planar. Os cálculos foram realizados por um programa de cálculo de estrutura eletrônica de primeiros princípios chamado SIESTA. Os metais utilizados nos cálculos foram o rutênio, o ródio, o paládio e a prata da série 4d da tabela periódica e o irídio, a platina e o ouro da série 5d. Foi encontrado apenas um mínimo de energia no fio zig-zag para cada um dos metais da série 4d, sendo que, estes mínimos ocorreram em ângulos próximos a 60° . Nos fios em zig-zag dos metais da série 5d, porém, foram encontrados dois mínimos de energia. O primeiro mínimo dos metais 5d foram encontrados em ângulos próximos a 60° , o segundo mínimo foi encontrado em ângulos próximos a 120° . Foi observado que estruturas com números de coordenação maiores têm maiores comprimentos de ligação. Em todos os metais, o primeiro mínimo do fio zig-zag (60°) é mais estável que o fio linear. Nos metais 5d, o segundo mínimo de energia é (120°) mais estável que o fio linear e menos estável que o primeiro mínimo (60°). Resultados experimentais indicam a formação de cadeias de átomos finitas para metais da série 5d e uma fraca tendência para formação dessas cadeias para metais da série 4d, em experimentos onde, filmes finos metálicos são bombardeados por feixes de elétrons, gerando buracos que coalescem em cadeias monoatômicas. Nossos resultados estão de acordo com essas observações, na medida em que uma estrutura de coordenação 2 é encontrada para metais da série 5d e não é encontrada para metais da série 4d.

ABSTRACT

In the present work, results of electronic-structure calculations of metallic monoatomic nanowires with linear and zigzag planar geometry are presented. The calculations were performed using a first principles methodology based on the density functional theory within the generalized-gradient and the pseudopotential approximations. Calculations were performed for the following metals: ruthenium, rhodium, palladium, and silver from the 4d series, and iridium, platinum, and gold from the 5d series. Only one energy minimum was found for a zigzag shaped wire for each metal from the 4d series. This minimum at angles close to 60° in the zigzag vertices, resulting in a structure with coordination number equals to four. In the 5d series, two stable zigzag structures were found. One, with angles close to 60° , and the other with angles close to 120° . We observe that the bond lengths grow with the atomic number Z . In every metal studied, the energy minimum of the zigzag wire close to 60° was more stable than the linear one. In the 5d series metals, the energy minimum of the zigzag wire close to 120° was less stable than the energy minimum close to 60° and more stable than the linear one. Experimental results have showed the formation of monoatomic finite chains for 5d series metals, which are more difficult of being observed for the 4d metals. Our results agree with these observations, to the extent that a stable structure with coordination 2 is found for the 5d series metals and not for the 4d series metals.

Índice

1	Introdução	1
2	Teoria do Funcional da Densidade	3
2.1	O Gás de Elétrons Não-Homogêneo	4
2.2	Equações Auto-consistentes Incluindo Efeitos de Troca e Correlação	7
2.3	A Aproximação do Gradiente Generalizado	9
3	O Pseudopotencial	11
3.1	O Pseudopotencial Como Uma Variação do Método OPW	12
3.2	Pseudopotencial Não Singular com Pseudofunção de Onda Suave	15
4	SIESTA	21
4.1	A Equação de Kohn-Sham	22
4.2	A Base	25
4.3	A Matriz Tight-Binding	26
4.4	Relaxações Estruturais	29
5	Nanofios Metálicos	30
5.1	A Estabilidade do Fio de Ouro Zigzag	31
5.2	O Fio Monoatômico de Ouro Obtido de Um Filme Fino	32
5.3	Como Fios Monoatômicos de Ouro se Rompem	34

5.4	A Formação de Fios Monoatômicos em Diversos Metais	35
5.5	Geometria dos Nanofios de Alumínio Comprimidos	37
6	Resultados	38
6.1	A Relaxação dos Bulks	40
6.2	A Relaxação dos Fios Lineares	41
6.3	A Relaxação dos Fios dos Com Geometria Zig-zag e Ângulo Inicial de 60° .	43
6.4	A Relaxação dos Fios dos Com Geometria Zig-zag e Ângulo Inicial de 120°	44
6.4.1	Metais da Série 4d	45
6.4.2	Metais da Série 5d	48
6.5	Considerações Finais	50
7	Conclusão	53

Lista de Figuras

6.1	A figura mostra as três estruturas colocadas para relaxar, (a) o fio reto, (b) o fio zig-zag com ângulo de 120^0 e (c) o fio zig-zag com ângulo de 60^0	39
6.2	No gráfico (a) estão plotados os comprimentos de ligação experimentais e os calculados pelo SIESTA para os metais das séries 4d e 5d. O gráfico (b) é uma ampliação do gráfico (a).	41
6.3	No gráfico estão mostrados os comprimentos de ligação do bulk teórico e do fio reto relaxado para os metais das séries 4d e 5d.	42
6.4	O gráfico mostra os comprimentos de ligação do bulk teórico, do fio reto relaxado e do primeiro mínimo do fio zig-zag para os metais das séries 4d e 5d.	44
6.5	Gráfico da energia total versus o ângulo para o rutênio, com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado em 79^0 para o rutênio.	46
6.6	Gráfico da energia total versus o ângulo para a prata, com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado na prata em 140^0	47
6.7	Gráfico da energia total versus o ângulo para a paládio, com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado na prata em 142^0	48
6.8	Gráfico da energia total versus o ângulo para a platina, com o comprimento de ligação igual ao do segundo mínimo da platina	49
6.9	Gráfico da energia total versus o ângulo para a ouro, com o comprimento de ligação igual ao segundo mínimo do ouro	49
6.10	A tabela acima mostra a energia de formação (eV) e o comprimento de ligação (Å) para as três estruturas calculadas e os ângulos dos fios zig-zag. Para os metais da série 4d, (Ru, Rh, Pd, Ag), o segundo mínimo se mostrou instável.	51

6.11	O gráfico mostra os comprimentos de ligação do bulk teórico, do fio reto relaxado e do primeiro mínimo do fio zig-zag para os metais das séries 4d e 5d. Mostra também, os comprimentos de ligação do segundo mínimo do fio zig-zag para os metais da série 5d.	52
6.12	Estão apontadas no gráfico as energias de formação do fio reto relaxado e do primeiro mínimo do fio zig-zag para os metais das séries 4d e 5d, além das energias de formação do segundo mínimo do fio zig-zag para os metais da série 5d.	52

Capítulo 1

Introdução

Neste trabalho são apresentados resultados de cálculos de estrutura eletrônica para fios metálicos monoatômicos. Os fios metálicos monoatômicos têm a seção transversal contendo apenas um átomo. Estes fios foram previstos primeiramente por simulações de dinâmica molecular, sendo em seguida, observados experimentalmente para o ouro e a platina. Um resumo de alguns dos resultados teóricos e experimentais obtidos recentemente será apresentado no capítulo 5 desta dissertação. Foram realizadas, neste trabalho, relaxações de fios monoatômicos infinitos com geometrias linear e em zig-zag dos seguintes metais: rutênio, ródio, paládio, prata, irídio, platina e ouro. Os fios zig-zag foram relaxados com ângulos iniciais de 60° e de 120° . Os resultados destas relaxações serão apresentados e discutidos no capítulo 6. Para a realização dos cálculos, foi utilizado um código computacional para cálculos de estrutura eletrônica por primeiros princípios chamado SIESTA. O SIESTA utiliza a teoria do funcional da densidade dentro da aproximação de Born-Openheimer, estes dois tópicos serão discutidos no capítulo 2. A aproximação do pseudopotencial, também utilizada nos cálculos, será discutida no capítulo 3, enquanto

que a metodologia utilizada pelo SIESTA será apresentada no capítulo 4.

Capítulo 2

Teoria do Funcional da Densidade

Para se escrever a equação de Schrödinger de um material qualquer, deve-se levar em consideração que todos os elétrons e núcleos interagem entre si. Os elétrons se repelem mutuamente e também os núcleos se repelem mutuamente, porém elétrons e núcleos se atraem. Para um número grande de elétrons e núcleos, resolver a equação de Schrödinger se torna um problema impraticável. Para algum avanço nesta área é necessário que aproximações sejam feitas.

Uma destas aproximações é a de Born-Oppenheimer (BO), que diz ser possível separar o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons. Como a massa do núcleo é muito maior que a massa dos elétrons, qualquer mudança na posição dos núcleos terá resposta instantânea por parte dos elétrons. Isso significa que os elétrons não deixam o estado fundamental enquanto os núcleos vibram termalmente. Podemos considerar o potencial gerado pelos núcleos como um potencial externo agindo sobre os elétrons.

Entretanto, somente a aproximação de Born-Oppenheimer ainda não é suficiente para

obtermos um problema tratável, pois em um sistema contendo N elétrons, ainda teremos uma função com $3N$ variáveis. Isso significa mais ou menos 10^{23} variáveis por centímetro cúbico de um metal. Na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), substituímos o problema de muitos corpos por uma Hamiltoniana de uma única partícula sofrendo a ação de um potencial efetivo. A energia total do sistema será um funcional da densidade eletrônica e deverá ser obtida de maneira auto-consistente. Neste capítulo será feita uma descrição sucinta da DFT.

2.1 O Gás de Elétrons Não-Homogêneo

A Teoria do Funcional da Densidade foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn [1] em 1964 e por Kohn e Sham em 1965 [2]. O trabalho de Hohenberg e Kohn trata do gás de elétrons interagentes no estado fundamental sofrendo a ação de um potencial externo $v(\vec{r})$. Neste trabalho é provado que a energia total deste gás de elétrons é um funcional único da densidade de elétrons $n(\vec{r})$. Mostra-se então que existe um funcional da densidade $F[n]$, independente de $v(\vec{r})$ onde a expressão $E \equiv \int d\vec{r} v(\vec{r})n(\vec{r}) + F[n]$ tem o seu valor mínimo para $n(\vec{r})$ correspondente ao estado fundamental associado com potencial $v(\vec{r})$. Para se obter as propriedades do estado fundamental de um sistema, é necessário apenas que se conheça a sua densidade eletrônica.

Um grupo de elétrons presos em uma grande caixa e se movendo sob a ação de um potencial $v(\vec{r})$ têm uma hamiltoniana da forma:

$$H = T + V + U, \tag{2.1}$$

onde:

$$T \equiv \frac{1}{2} \int \vec{\nabla} \varphi^\dagger(\vec{r}) \vec{\nabla} \varphi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.2)$$

$$V \equiv \int v(\vec{r}) \varphi^\dagger(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.3)$$

$$U \equiv \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi^\dagger(\vec{r}) \varphi^\dagger(\vec{r}') \varphi(\vec{r}) \varphi(\vec{r}') d\vec{r}' d\vec{r}. \quad (2.4)$$

A equação $\hat{H}_v |N, v\rangle = E_v |N, v\rangle$ dá o estado fundamental para um potencial $v(\vec{r})$. Será demonstrado logo abaixo que a densidade de elétrons $n(\vec{r})$ é um funcional de $v(\vec{r})$, e que $v(\vec{r})$ também é funcional único de $n(\vec{r})$ a menos de uma constante aditiva. A prova será feita via redução ao absurdo. Para um outro potencial $v'(\vec{r})$ com um estado fundamental $|N, v'\rangle$, temos:

$$\begin{aligned} E' &= \langle N, v' | H' | N, v' \rangle < \langle N, v | H' | N, v \rangle = \\ &= \langle N, v | H + V' - V | N, v \rangle, \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.6)$$

da mesma forma:

$$\begin{aligned} E &= \langle N, v | H | N, v \rangle < \langle N, v' | H | N, v' \rangle = \\ &= \langle N, v' | H' + V - V' | N, v' \rangle, \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.8)$$

Somando-se (2.6) e (2.8), tem-se:

$$E + E' < E + E', \quad (2.9)$$

o que leva a uma inconsistência, a não ser que $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ sejam o mesmo potencial a menos de uma constante aditiva. Isto leva a um único hamiltoniano H , com energia total:

$$E[n] = \langle N, n(\vec{r}) | \hat{H} | N, n(\vec{r}) \rangle. \quad (2.10)$$

O funcional $F[n]$ é um funcional universal, válido para qualquer número de partículas em um potencial externo.

$$F[n] = \langle N, v | T + U | N, v \rangle, \quad (2.11)$$

$$E_v[\Psi'] = \int v(\vec{r})n'(\vec{r})d\vec{r} + F[n'] > E_v[\Psi] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n]. \quad (2.12)$$

Para o estado fundamental o funcional da densidade acima terá um valor mínimo. Com a restrição:

$$N[n] \equiv \int n(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.13)$$

onde N é o número de partículas.

O estado fundamental do sistema será dado pelo valor mínimo da energia total, e a densidade que se obtém neste mínimo é exatamente a densidade no estado fundamental do sistema. Para determinar a energia do estado fundamental em um determinado potencial externo é necessária a minimização do funcional da energia, através das duas equações abaixo:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0, \quad (2.14)$$

$$\int \delta n d\vec{r} = 0. \quad (2.15)$$

Separando de $F[n]$ a energia de interação clássica Coulombiana, o que se torna conveniente graças ao longo alcance das iterações Coulombianas, temos:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n], \quad (2.16)$$

então:

$$E_v[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n], \quad (2.17)$$

onde:

$$G[n] = \int g_r[n]d\vec{r}, \quad (2.18)$$

$g_r[n]$ é um funcional de n .

2.2 Equações Auto-consistentes Incluindo Efeitos de Troca e Correlação

Kohn e Sham [2] transformaram o problema de muitos elétrons em um problema equivalente ao de N equações auto-consistentes de um elétron. Estes elétrons se movem de maneira independente uns dos outros e sofrem a ação de um potencial efetivo que simula a influência de outros elétrons. A expressão (2.17) representa a energia do estado fundamental de um gás não homogêneo de elétrons interagentes em um potencial estático $v(\vec{r})$. Esta energia será um mínimo para a função densidade correta. Porém esta expressão deixa o termo $G[n]$ indefinido, e para resolver este problema Kohn e Sham reescreveram a equação (2.17) como a energia total de Hartree mais um funcional desconhecido chamado

de funcional de troca e correlação $E_{xc}[n]$. Escrevemos:

$$G[n] \equiv T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (2.19)$$

sendo $T_s[n]$ a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e $E_{xc}[n]$ a energia de troca e correlação.

Para uma densidade $n(\vec{r})$ que varia de forma suficientemente lenta, a energia de troca e correlação pode ser escrita como:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.20)$$

sendo $\epsilon_{xc}(n)$ a energia de troca e correlação por elétron de um gás uniforme de elétrons de densidade n .

Fazendo a aproximação de que (2.20) representa a energia de troca e correlação para os sistemas a serem considerados, teremos a aproximação da densidade local (LDA). Na aproximação da densidade local, consideramos a energia de troca e correlação por elétron ϵ_{xc} no ponto \vec{r} como sendo a energia de troca e correlação do gás homogêneo (ϵ_{xc}^{hom}) com a mesma densidade do gás considerado no ponto \vec{r} .

Aplicando-se a derivada funcional (2.15) na equação (2.17) com $G[n]$ dado por (2.19) e introduzindo esta equação na condição de contorno (2.15), temos:

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\vec{r})} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.21)$$

com:

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.22)$$

e

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn}. \quad (2.23)$$

Para um dado φ e μ , pode-se obter $n(\vec{r})$ que satisfaz a estas equações, resolvendo-se a equação de Schrödinger para uma partícula:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r}))]\right\}\psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \quad (2.24)$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.25)$$

sendo N o número de elétrons.

As equações (2.22), (2.23), (2.24) e (2.25) devem ser resolvidas de maneira auto-consistente. Parte-se de um valor inicial para $n(\vec{r})$ e com esta função densidade acha-se $\varphi(\vec{r})$ através de (2.22) e μ_{xc} através de (2.23). De posse dos novos valores $\varphi(\vec{r})$ e μ_{xc} calcula-se os auto-estados, $\psi_i(\vec{r})$, da equação de Schrödinger (2.24). Substituindo os $\psi_i(\vec{r})$ em (2.25) tem-se a nova função densidade $n(\vec{r})$. Usando-se a nova função densidade repete-se o processo sucessivamente, até que se obtenha a convergência requerida.

A energia total será:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))] d\vec{r}. \quad (2.26)$$

2.3 A Aproximação do Gradiente Generalizado

Existem outras formas de se escrever a energia de troca e correlação diferentes da aproximação da densidade local (LDA). Uma delas é a aproximação do gradiente generalizado

(GGA) onde a energia de troca e correlação por elétron, $\epsilon_{xc}(n)$, é substituída por uma função local da densidade eletrônica e da magnitude do gradiente, $\epsilon_{xc}(n, |\vec{\nabla}n|)$. A razão desta mudança é que se espera uma melhor descrição do problema com a adição das informações contidas no gradiente local.

Capítulo 3

O Pseudopotencial

Para se reduzir o custo computacional de um cálculo de estrutura eletrônica de materiais, é introduzida a aproximação do pseudopotencial. O pseudopotencial é um potencial construído para descrever somente os elétrons de valência. O potencial efetivo enxergado pelos elétrons de valência é a soma do forte potencial atrativo iônico (que inclui o efeito das interações coulombianas dos elétrons de valência com os núcleos e elétrons de caroço) com um termo que caracteriza um potencial repulsivo, associado à blindagem do núcleo pelos demais elétrons de valência. Isso se justifica, porque os elétrons de valência são responsáveis pela quase totalidade das ligações químicas nos sólidos. Sendo assim, a maior parte das propriedades físicas dos sólidos dependem muito mais dos elétrons de valência do que dos de caroço.

Segundo o teorema de Bloch, as funções de onda eletrônicas podem ser expandidas em uma base discreta de ondas planas. Porém, um número muito grande de ondas planas é necessário para expandir os orbitais de caroço fortemente ligados e reproduzir as rápidas oscilações da função de onda dos elétrons de valência. Uma base muito grande de ondas

planas seria necessária para se realizar um cálculo com todos os elétrons. Este problema é parcialmente resolvido desprezando-se os elétrons de caroço, mas ainda restam as rápidas oscilações nos elétrons de valência. Estas oscilações, que ocorrem na mesma região do espaço onde se localizam os elétrons de caroço, servem para manter a ortogonalidade entre as funções de onda dos elétrons de caroço e de valência. Desta forma é respeitado o princípio de exclusão de Pauli. Utiliza-se da aproximação do pseudopotencial para acabar com as rápidas oscilações nas funções de onda dos elétrons de valência. O pseudopotencial é construído de forma que as propriedades de espalhamento e de mudança de fase das autofunções dos elétrons de valência sejam mantidas. Temos então um pseudopotencial (potencial efetivo) no lugar de um potencial iônico e uma pseudofunção de onda no lugar de autofunções dos elétrons de valência.

3.1 O Pseudopotencial Como Uma Variação do Método OPW

O Método de ondas planas ortogonalizadas (OPW) foi desenvolvido por Hering em 1940. Expandindo-se as funções de onda cristalinas em ondas planas, são satisfeitas automaticamente as condições de contorno na superfície da célula unitária. A necessidade de se descrever os nós radiais das funções de onda de valência torna esta expansão impraticável, devido ao grande número de ondas planas que se faz necessário. Para solucionar este problema, Hering usou, ao invés de ondas planas, as chamadas ondas planas ortogonalizadas $\phi_{\vec{k}}$ em relação aos estados de caroço $\psi_{\vec{k}}^c$. Assumindo a função de onda atômica conhecida, escrevemos $\phi_{\vec{k}}$ como:

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (3.1)$$

onde a soma é feita sobre todos os níveis de caroço com vetor de onda \vec{k} . Fazendo com que $\phi_{\vec{k}}$ seja ortogonal a $\psi_{\vec{k}}^c$:

$$\int \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (3.2)$$

encontramos:

$$b_c = - \int \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{r} \cdot \vec{k}} d\vec{r} \quad (3.3)$$

A função $\phi_{\vec{k}}$ é ortogonal às funções de onda de caroço, além disto, ela oscila dentro da região de caroço graças ao segundo termo do lado direito da equação (3.1). Pode-se então, escrever as funções de onda de valência como uma combinação linear de OPWs.

$$\psi_{\vec{k}}^v = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}} \quad (3.4)$$

Com este procedimento tem-se a desvantagem de perder a simetria esférica do problema quando se ortogonalizar as ondas planas com as funções de caroço. Tornam-se complicados os termos ortogonalizados que aparecem na equação secular fazendo com que seja difícil a interpretação física e trabalhoso o cálculo. Phillips e Kleinman [3] propuseram o pseudopotencial em 1959 para contornar estes problemas. Eles reescreveram a função $\phi_{\vec{k}}^v$ como:

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \quad (3.5)$$

Substituindo a equação (3.1) na equação (3.4), obtemos:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} + \sum_c \int \psi_{\vec{k}+\vec{K}}^{c*}(\vec{r}') d\vec{r}' \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K}) \cdot \vec{r}} \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (3.6)$$

Agora substituindo a equação (3.5) na equação (3.6), obtemos:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') d\vec{r}' \right) \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (3.7)$$

Sendo $H\psi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \psi_{\vec{k}}^v$ a equação de Schrödinger dos elétrons de valência e $H\psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c$ a equação de Schrödinger dos elétrons de caroço. Substituindo estas duas equações na equação (3.6), encontramos:

$$H\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right) H\psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^v (\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right) \psi_{\vec{k}}^c) \quad (3.8)$$

Fazendo:

$$V^R = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right) \psi_{\vec{k}}^c / \phi_{\vec{k}}^v \quad (3.9)$$

finalmente chegamos à equação:

$$(H + V^R)\phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v \quad (3.10)$$

onde calculando o valor médio de V^R em relação a função $\phi_{\vec{k}}^v$, obtemos:

$$(\phi_{\vec{k}}^v, V^R \phi_{\vec{k}}^v) = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left| \int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right|^2 \quad (3.11)$$

Como as energias dos estados de caroço estão abaixo das energias do estado de valência, o termo $(\phi_{\vec{k}}^v, V^R \phi_{\vec{k}}^v)$ é um termo positivo. O potencial atrativo periódico iônico tem os elementos de matriz $(\phi_{\vec{k}}^v, U \phi_{\vec{k}}^v) = \int \psi^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}$ negativos. Somados, eles tendem a se suavizar. O resultado desta soma é um potencial atrativo porém muito mais suave. Como consequência a função de onda $\phi_{\vec{k}}^v$ também é mais suave, sendo a parte suave de $\psi_{\vec{k}}^v$.

3.2 Pseudopotencial Não Singular com Pseudofunção de Onda Suave

Hamann, Schlüter e Chiang [4] propuseram em 1979 um pseudopotencial cujas autofunções não têm nós e com autovalores que são os mesmos das autofunções reais para uma configuração atômica escolhida. A pseudofunção de onda é igual a função de onda atômica real a partir de um raio r_c , chamado de raio de caroço. Para cada estado de valência e para $r > r_c$, a integral de 0 a r da densidade de carga real é igual à integral da pseudodensidade de carga calculada no mesmo intervalo. As derivadas logarítmicas da função real e da pseudofunção de onda são iguais para $r > r_c$ e a mesma coisa acontece para as primeiras derivadas da energia. Desta forma, pretendia-se uma maior transferibilidade do pseudopotencial em relação aos variados ambientes químicos onde os cálculos de densidade de carga pudessem ser feitos de maneira realista. Esta propriedade das pseudofunções garante também que as propriedades de espalhamento dos ions de caroço sejam reproduzidas com o mínimo de erro ao aproximar ou repelir os níveis de energia.

O fato da pseudofunção de onda estar normalizada em relação a função de onda real a partir de r_c , nos garante, através do teorema de Gauss, que o potencial eletrostático produzido fora do raio r_c seja o mesmo para as distribuições reais e as pseudodistribuições de carga. Removendo a singularidade do potencial iônico através do pseudopotencial podemos obter uma pseudofunção de onda suave em todo o espaço que pode ser facilmente tratada através de uma análise de Fourier.

Kerker [5], em 1980, observando que Hamann construiu um pseudopotencial impondo certas condições na pseudofunção de onda, propôs modificar diretamente a função de

onda de valência atômica, em vez de modificar o potencial iônico, como fez Hamann. A pseudofunção de onda é definida como:

$$F(r) = rR(r) = r^{l+1}f(r) \quad (3.12)$$

Onde $R(r)$ é a pseudofunção de onda radial e l é o momento angular. A função $f(r)$ é uma função não singular, podendo ser um polinômio.

$$f(r) = \alpha r^4 + \beta r^3 + \gamma r^2 + \delta = p(r) \quad (3.13)$$

ou uma exponencial:

$$f(r) = e^{p(r)} \quad (3.14)$$

Para evitar singularidade em $r = 0$ o termo linear em $p(r)$ foi abolido. Para encontrar $p(r)$ Kerker sugeriu as seguintes proposições:

(i) Os autovalores das funções de onda real ε_l^{AE} são os mesmos das pseudofunções de onda ε_l^{PP} , para uma configuração atômica escolhida.

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_l^{AE} \quad (3.15)$$

(ii) A pseudofunção de onda $R_l^{PP}(r)$ não contém nós e é idêntica à função de onda real de valência $R_l^{AE}(r)$ para um raio maior ou igual a r_c .

(iii) A derivada primeira e a derivada segunda de $F(r)$ são iguais, respectivamente, às derivadas primeira e segunda da função de onda atômica real em r_c .

(iv) A pseudocarga dentro da esfera de raio r_c é igual a carga real dentro desta mesma esfera.

$$\int_0^{r_{cl}} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_{cl}} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (3.16)$$

A condição (iv) garante que a pseudofunção de onda é normalizada apropriadamente. Para gerar o pseudo-potencial usando a Teoria do Funcional da densidade e assumindo como aproximação uma blindagem esférica, resolve-se a equação radial de Kohn e Sham:

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right] r R_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} r R_{nl}(r) \quad (3.17)$$

onde $R_{nl}(r)$ é a auto-função de onda radial e onde:

$$V[\rho; r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}^{LDA}(\rho(r)) \quad (3.18)$$

sendo que:

$V[\rho; r] \rightarrow$ O potencial auto-consistente de um elétron.

$V_H[\rho; r] \rightarrow$ O potencial de Hartree.

$V_{xc}^{LDA}(\rho(r)) \rightarrow$ O potencial de Troca e Correlação.

$\rho(r) \rightarrow$ Somatório das densidades eletrônicas sobre os estados ocupados.

A pseudo-função de onda é construída obedecendo às quatro condições estabelecidas anteriormente. Existem diversas maneiras de se construir a pseudo-função de onda obedecendo estas quatro condições, e aproveitando desta liberdade, construímos uma pseudo-função de onda que nos garanta um pseudo-potencial suave. Invertendo a equação (3.17)

podemos obter o pseudo-potencial blindado (scr):

$$V_{scr}^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)] \quad (3.19)$$

Algumas características do pseudo-potencial podem ser observadas da equação (3.19). A observância da condição (ii), ou seja, para que a função de onda não contenha nós, o pseudo-potencial não pode ter singularidades fora da origem. Para que o pseudo-potencial seja contínuo, a pseudo-função de onda deve ter suas derivadas contínuas, até e inclusive, a derivada segunda. A condição (iii) garante que a pseudofunção de onda é contínua e derivável em r_c . E para evitar uma singularidade na origem, a pseudofunção de onda deve se comportar como r^l perto da origem.

O pseudo-potencial calculado anteriormente foi gerado de um cálculo atômico envolvendo todos os elétrons. O pseudo-potencial reproduz corretamente cálculo envolvendo todos os elétrons na configuração em que foi gerado. Como se quer uma boa transferibilidade do pseudopotencial, remove-se a blindagem eletrônica devida aos elétrons de valência e é gerado apenas o pseudopotencial iônico. Pode-se usar este potencial em um procedimento auto-consistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes químicos. Para fazer isto, subtraímos do potencial $V_{scr,l}^{PP}(r)$ o potencial de Hartree $V_H^{PP}(r)$ e o potencial de troca e correlação $V_{xc}^{PP}(r)$ obtido da pseudo-função de onda de valência do potencial blindado, sobrando desta subtração o pseudo-potencial iônico:

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc}^{PP}(r) \quad (3.20)$$

Ao gerar o pseudo-potencial iônico desta forma, tem-se como consequência que cada componente do momento angular da função de onda enxerga um potencial diferente.

O operador pseudo-potencial possui um termo local ($V_{ion,local}^{PP}(r)$) e um termo não local ($V_{nonlocal,l}(r)$):

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}(r) \hat{P}_l \quad (3.21)$$

Pela condição (ii) a função de onda real e a pseudo-função de onda devem ser iguais para um raio maior que r_c , para que elas sejam proporcionais a equação abaixo deve ser obedecida (sendo ε a energia, não necessariamente uma auto-energia):

$$\frac{1}{R_l^{PP}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{PP}(r, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{R_l^{AE}(r, \varepsilon)} \frac{dR_l^{AE}(r, \varepsilon)}{dr} \quad (3.22)$$

A igualdade acima é observada para um auto-valor de energia ε_l em um potencial que obedece às condições (i) e (ii). A carga total dentro da esfera de raio r_c se relaciona com a derivada da energia da derivada do logaritmo de R na superfície da esfera segundo a regra da soma de Friedel:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R(r, \varepsilon) |_{\varepsilon=\varepsilon_l, r=r_{cl}} = \frac{1}{r_{cl}^2 R^2(r_{cl}, \varepsilon_l)} \int_0^{r_{cl}} R^2(r, \varepsilon_l) r^2 dr \quad (3.23)$$

Para que a conservação da norma, condição (iv), seja observada, a igualdade dada pela equação (3.23) deve ser completamente satisfeita na região em volta de ε_l .

Para obter uma rápida convergência do cálculo de energia total e das propriedades físicas é necessário que o pseudo-potencial seja suave. Com um potencial suave, o número de ondas planas necessário para obter esta convergência é menor. Entretanto um número muito pequeno de ondas planas pode fornecer resultados ruins nos cálculos, ou seja, muito diferentes daqueles calculados utilizando todos os elétrons. Com o intuito de fornecer um

potencial suave que fosse funcional, Troullier e Martins partiram do pseudo-potencial proposto por Kerker:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & \text{se } r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & \text{se } r \leq r_{cl} \end{cases}$$

e

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_3 r^3 + c_4 r^4 \quad (3.24)$$

Troullier e Martins [6] reescreveram $p(r)$ como:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (3.25)$$

Para encontrar os coeficientes de $p(r)$ eles sugeriram as quatro condições propostas por Kerker, mais a continuidade da pseudo-função de onda e das suas quatro primeiras derivadas em r_{cl} e como consequência a continuidade do $V_{scr,l}(r)$ e as suas duas primeiras derivadas em r_{cl} . Além destas, eles propuseram mais uma condição onde a curvatura do potencial blindado é zero na origem:

$$V_{scr,l}''(0) = 0 \quad (3.26)$$

Capítulo 4

SIESTA

Para realizar os cálculos de estrutura eletrônica, cujos resultados estão contidos nesta dissertação, foi utilizado um programa computacional de primeiros princípios, chamado SIESTA. A metodologia usada pelo programa será discutida resumidamente neste capítulo.

O método utilizado pelo SIESTA é tratado nos artigos [8, 9]. A teoria do funcional da densidade, discutida no capítulo 1, é utilizada dentro das aproximações LDA ou GGA para o potencial de troca e correlação. A aproximação do pseudopotencial é utilizada para evitar as funções de onda de caroço e para a obtenção de uma densidade de cargas de valência suave.

No método, parte-se da equação de Kohn-Sham com uma densidade de cargas inicial que é a soma, sobre todos os sítios, das densidades de cargas dos átomos neutros nos seus respectivos sítios. As autofunções obtidas assim, são expandidas em uma base de pseudo orbitais atômicos levemente excitados (LCAO). O problema então se torna semelhante ao método tight-binding, onde, resolvendo-se o determinante da matriz tight-binding,

encontra-se os coeficientes da expansão das funções de onda na base LCAO. Com os coeficientes calcula-se uma nova densidade de cargas, e com esta nova densidade, resolve-se novamente o determinante. Este processo é repetido até se obter a convergência desejada.

4.1 A Equação de Kohn-Sham

Escrevendo a equação de Kohn-Sham e utilizando a aproximação do pseudopotencial não local, da forma como foi apresentado por Keinman e Bylander [10], temos:

$$\begin{aligned} \left\{ \frac{p^2}{2m} + \sum_I [V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_I)] \right. \\ \left. + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} \psi_i(\vec{r}) \\ = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.1)$$

O primeiro termo à esquerda, na equação acima, é o termo da energia cinética do elétron. O segundo termo é a soma do pseudopotencial iônico com o pseudopotencial não local, onde, $V_{NL}(\vec{r}) = \sum_{l=0} V_l(\vec{r}) \hat{P}_l$; sendo \hat{P}_l o projetor sobre o momento angular l . O terceiro é potencial de Hartree de interação coulombiana elétron-elétron. O último termo é o potencial de troca e correlação, que pode ser aproximado pela aproximação da densidade local (LDA) ou pela aproximação do gradiente generalizado (GGA). Como resultado da equação acima, temos os auto-estados de um elétron ψ_i e suas auto-energias ε_i . A densidade eletrônica é escrita como sendo a soma sobre os estados ocupados para a temperatura $T = 0$:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i^{ocup}(\vec{r})|^2 \quad (4.2)$$

Utilizando-se os resultados da equação (4.1) a energia total pode ser escrita como:

$$E_{tot} = 2 \sum_i \varepsilon_i^{ocup} + \frac{e^2}{2} \left[\sum_{ll'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|} - \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' \right] + \int n(\vec{r}) [\varepsilon_{xc}(n) - \mu_{xc}(n)] d^3r \quad (4.3)$$

No segundo termo à direita da equação (4.3), entre colchetes, estão os termos que representam a repulsão dos pseudo-carços e o termo de repulsão entre as densidades eletrônicas. O terceiro termo corresponde à energia de troca e correlação.

As equações acima podem ser resolvidas de maneira auto-consistente. Partindo-se de uma densidade de cargas inicial, calcula-se as auto-funções e as auto-energias da equação de Kohn-Sham. Através das auto-funções pode-se calcular uma nova densidade de energia e repetir o processo, e assim sucessivamente até se obter uma boa convergência. Este processo, apesar de ter fornecido bons resultados em várias aplicações é bastante custoso computacionalmente. Para diminuir o custo computacional do cálculo, são utilizadas as seguintes aproximações:

(i) Para cada passo do cálculo auto-consistente a nova densidade de cargas $n(\vec{r})$ é escrita como sendo a do cálculo anterior $n_a(\vec{r})$ mais uma correção de primeira ordem:

$$n(\vec{r}) = n_a(\vec{r}) + \delta(n(\vec{r})) \quad (4.4)$$

(ii) As auto-funções de Kohn-Sham são expandidas em combinação linear de pseudo orbitais atômicos levemente excitados (PAO).

No cálculo do primeiro passo, a densidade de partida n_0 é dada pela soma das densidades

de cargas atômicas $n_{NA}(\vec{r})$ dos átomos neutros, presentes nos sítios I:

$$n_0(\vec{r}) = \sum_I n_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_I) \quad (4.5)$$

O hamiltoniano da equação de Kohn-Sham é escrito como:

$$h^0 = \frac{p^2}{2m} + \sum_I [V_{ion}(\vec{r} - \vec{R}_I) + V_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_I)] + e^2 \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \mu_{xc}(n_0) \quad (4.6)$$

A equação de Kohn-Sham fica sendo, então:

$$h^0 \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (4.7)$$

A densidade de carga gerada pela autofunção ψ_i é:

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_i |\psi_i^{ocup}(\vec{r})|^2 = n_0(\vec{r}) + \delta(n(\vec{r})) \quad (4.8)$$

No cálculo do segundo passo, a densidade de cargas $n(\vec{r})$ obtida da equação (4.8) é utilizada para substituir n_0 na equação (4.6). Este novo hamiltoniano dará origem a novas auto-funções ψ_i e estas a uma nova densidade $n(\vec{r})$. Desta forma, o cálculo auto-consistente consiste em repetir o processo em que uma densidade $n(\vec{r})$ é usada para gerar um hamiltoniano de Kohn-Sham h^0 (equação 4.6), deste hamiltoniano são obtidas as auto-funções ψ_i (equação 4.7) e estas auto-funções dão origem a uma nova densidade $n(\vec{r})$ (equação 4.8). Este processo é repetido até que um pré-determinado critério de convergência seja obtido.

4.2 A Base

As autofunções de onda ψ_i , que constituem a solução da equação de Kohn-Sham, são expandidas em uma base formada por pseudo-orbitais atômicos (PAO) levemente excitados [7]. Desta forma, a teoria se torna matematicamente semelhante ao formalismo tight-binding. Os pseudo orbitais atômicos são os orbitais de valência do átomo neutro no estado fundamental, obtidos utilizando-se a aproximação do pseudopotencial.

Para um átomo localizado em um determinado sítio, os pseudos orbitais atômicos relacionados a este átomo possuem valores não desprezíveis a longas distâncias deste sítio. Isto faz com que este átomo interaja com muitos vizinhos, o que leva a muitos termos da matriz tight-binding serem diferentes de zero tornando o cálculo dispendioso. Desprezar no cálculo os termos na matriz que correspondem à interação entre vizinhos distantes, leva a erros que não podem ser desconsiderados. Para resolver este problema, os pseudo orbitais atômicos são calculados com a imposição, na condição de contorno, de que os pseudo orbitais atômicos $\phi_\mu^{PAO}(r)$ são iguais a zero para um raio r maior que um raio de corte r_c .

$$\phi_\mu^{PAO}(r) |_{r=r_c} = 0 \tag{4.9}$$

A condição de contorno acima tem o efeito físico de misturar levemente os estados excitados do átomo, dentro de r_c . Este efeito simula nos sólidos o aumento da energia cinética devido à estatística de Fermi. A condição de contorno (4.9) é, também, superficialmente similar à condição de contorno de Wigner-Seitz, onde a função de onda tem suas derivadas iguais a zero na esfera de Wigner-Seitz.

Desde que r_c esteja a uma distância muito maior que a distância do pico da pseudofunção de onda atômica, tem-se um bom valor para r_c . Manipulando a distância r_c , podemos controlar o número de vizinhos que vão entrar no cálculo de estrutura eletrônica.

4.3 A Matriz Tight-Binding

A autofunção de onda ψ_i é escrita como uma combinação linear dos pseudo orbitais atômicos (PAO) localizados em \vec{R}_I :

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu, I} a_i(\mu, I) |\phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_I)\rangle \quad (4.10)$$

A equação de autovalor é escrita como:

$$\sum_{\nu, I'} (h)_{\mu, \nu}^{II'} a_i(\mu, I') = \varepsilon_i \sum_{\nu, I'} S_{\mu, \nu}^{II'} \quad (4.11)$$

Onde os elementos de matriz do hamiltoniano e da matriz de overlap são:

$$\begin{aligned} (h)_{\mu, \nu}^{II'} &\equiv \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_I) | h | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{I'}) \rangle \\ S_{\mu, \nu}^{II'} &\equiv \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_I) | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r} - \vec{R}_{I'}) \rangle \end{aligned} \quad (4.12)$$

Para encontrar os autovalores e os autovetores deve-se resolver a equação secular:

$$\det | h - \varepsilon S | = 0 \quad (4.13)$$

Com o hamiltoniano escrito como,

$$\begin{aligned} h = \frac{p^2}{2m} + \sum_I V_{NA}(\vec{r} - \vec{R}_I) + \sum_I V_{NL}(\vec{r} - \vec{R}_I) + e^2 \int \frac{\delta n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \\ + \mu_{xc}(n) \end{aligned} \quad (4.14)$$

O primeiro termo à direita na equação (4.14), é o termo relativo à energia cinética. Seus elementos de matriz são: $T_{\mu,\nu}(d) = \langle \phi_{\mu}^{PAO}(\vec{r}) | \frac{p^2}{2m} | \phi_{\nu}^{PAO}(\vec{r}-d\hat{z}) \rangle$ onde d é a distância que separa os dois átomos. O cálculo destes elementos de matriz não depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$, dependendo apenas da geometria do problema. O segundo termo à direita na equação (4.14) é um somatório do potencial coulombiano do átomo neutro V_{NA} sobre todos os sítios:

$$V_{NA}(\vec{r}-\vec{R}_I) = V_{ion}(\vec{r}-\vec{R}_I) + \int \frac{n_{atom}(\vec{r}'-\vec{R}_I)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' \quad (4.15)$$

Na equação acima, para um raio r muito maior que o raio de corte r_c , o pseudopotencial iônico V_{ion} se torna $-Ze^2/r$. Como a pseudofunção de onda atômica está confinada dentro do raio r_c , pela lei de Gauss V_{NA} é igual a zero fora de r_c . Desta forma, o número de elementos de matriz, $V_{NA} = \langle \phi_{\mu}^{PAO} | V_{NA} | \phi_{\nu}^{PAO} \rangle$, é reduzido significativamente, tornando o cálculo computacionalmente menos custoso. O terceiro termo é do potencial não local, onde, $V_{NL} = \sum_{l=0}^2 V_l(r)\hat{P}_l$, com elementos de matriz, $V_{\mu,\nu}^{NL} = \langle \phi_{\mu}^{PAO} | V^{NL} | \phi_{\nu}^{PAO} \rangle$.

Tanto o termo $\sum_I V_{NA}(\vec{r}-\vec{R}_I)$ quanto o termo $\sum_I V_{NL}(\vec{r}-\vec{R}_I)$ não dependem da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ para serem calculados. Eles dependem apenas da geometria do problema. O método para calcular os elementos de matriz dos três primeiros termos da equação (4.14) foi apresentado por Sankey e Niklewski [7]. Como os pseudo orbitais atômicos e os termos da interação entre eles são de curto alcance, teremos, diferentes de zero, apenas os elementos de matriz relativos à interação entre átomos próximos.

O quarto termo da equação (4.14) é o potencial de Hartree $V_H^{\delta}(\vec{r})$ para a variação em primeira ordem da densidade de carga $\delta n(\vec{r})$. O quinto termo é o potencial de troca e correlação $\mu_{xc}(n)$, sendo que, $V_H^{\delta}(\vec{r})$ e $\mu_{xc}(n)$ dependem da densidade de carga $n(\vec{r})$. As

densidades $n_0(\vec{r})$, $n(\vec{r})$ e $\delta n(\vec{r})$ são calculadas em pontos de uma rede regular no espaço real, e os valores encontrados são utilizados para calcular as integrais dos elementos de matriz de $V_H^\delta(\vec{r})$ e $\mu_{xc}(n)$. Com os valores da densidade na rede regular, resolve-se a equação de Poisson através de uma FFT e obtém-se $V_H^\delta(\vec{r})$.

O cálculo de estrutura eletrônica do sistema é feita de maneira autoconsistente. Partindo-se de uma densidade eletrônica inicial, calcula-se o determinante da equação (4.13) e obtém-se os coeficientes $a_i(\mu, I)$. Utilizando estes coeficientes, calcula-se uma nova densidade eletrônica e com esta densidade eletrônica repete-se o processo descrito acima. Estes passos são repetidos sucessivamente até se obter a convergência requerida.

A energia total, finalmente, é reescrita como:

$$E_{tot} = 2 \sum_i^{ocup} \varepsilon_i - \frac{e^2}{2} \int V_H(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \int V_H^0(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} + \int [\varepsilon_{xc}(n) - \mu_{xc}(n)] d\vec{r} + U_{ii-ee} \quad (4.16)$$

$V_H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree para a densidade auto-consistente $n(\vec{r})$, U_{ii-ee} é definido como:

$$U_{ii-ee} = \frac{e^2}{2} \sum_{l,l'} \frac{Z_l Z_{l'}}{|\vec{R}_l - \vec{R}_{l'}|} - \frac{e^2}{2} \int V_H^0(\vec{r}) n_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad (4.17)$$

Na equação (4.16) foi somado e subtraído a energia eletrostática $n_0(\vec{r})$, para que o termo U_{ii-ee} pudesse ser formado por uma soma de termos de curto alcance, tornando o cálculo menos dispendioso, já que são evitadas as interações de longo alcance do caroço iônico.

4.4 Relaxações Estruturais

Quando se quer fazer uma otimização geométrica, procura-se a geometria onde as forças resultantes atuando nos átomos é nula. Para tanto precisa-se saber quais são as forças atuando nos átomos. Para fazer isto usa-se o teorema de Hellman-Feynman onde a força atuando no átomo da posição \vec{R}_I é a derivada da energia total com respeito a \vec{R}_I .

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_I} \quad (4.18)$$

Capítulo 5

Nanofios Metálicos

Neste capítulo serão apresentados alguns resultados obtidos de estudos feitos nos últimos anos, a respeito dos nanofios metálicos monoatômicos. Os nanofios metálicos monoatômicos possuem uma seção transversal formada por apenas um átomo, e são eles o objeto de estudo desta dissertação. Estes fios podem assumir diversas geometrias, tais como linear ou zigzag. O estudo destes fios tem importância tanto do ponto de vista da aquisição de conhecimento científico, quanto em relação à possibilidade de aplicações tecnológicas, como por exemplo na nanoeletrônica. A formação de cadeias monoatômicas foi observada primeiramente em simulações de dinâmica molecular [11, 12] e a sua existência foi confirmada experimentalmente para o ouro [13]. Ohnishi *et al.* [13] observaram, através de microscopia de transmissão de elétrons (TEM), nanofios de ouro suspensos em uma ponte estável de quatro átomos, presa a duas pontas metálicas. A separação máxima entre os átomos, antes do rompimento da ponte, era entre 3,5 Å e 4,0 Å. Estes valores são bem maiores que a separação entre os átomos no bulk de ouro (2,9Å). Recentemente, as relações entre as propriedades mecânicas, geométricas e de condutância destes fios têm

sido estudadas tanto experimentalmente quanto por cálculos semi-empíricos e de primeiros princípios.

5.1 A Estabilidade do Fio de Ouro Zigzag

No trabalho de Sánchez-Portal *et al.* [14], utilizando do SIESTA, foram feitos cálculos de estrutura eletrônica para fios monoatômicos de ouro infinitos (com condições de contorno periódicas) e finitos (para vários comprimentos), além de cálculos para fios de ouro confinados entre duas pequenas pontas metálicas de forma piramidal. Entre os fios de ouro finitos e infinitos não foram encontradas diferenças qualitativas, apenas diferenças quantitativas de menor ordem. Com dois átomos na célula unitária, a estrutura zigzag planar se mostrou a mais estável. Relaxações com células maiores não resultaram em mudança na geometria do fio. Um mínimo de energia foi encontrado na estrutura zigzag com um ângulo de 131° . Para o fio linear relaxado foi encontrada uma energia (0,24 eV/atom) maior que o fio zigzag e um comprimento de ligação de 2.57\AA , diferindo do comprimento de ligação do fio zigzag por apenas $0,02\text{\AA}$. O fio linear só se mostrou mais estável que o zigzag quando muito esticado, próximo do ponto de rompimento. Os fios finitos monoatômicos em zigzag com quatro e com oito átomos permaneceram estáveis nesta estrutura após a relaxação, não se observando um colapso para uma estrutura mais compacta. Como a ligação química se mostrou homogênea, descartando a possibilidade de efeitos direcionais nas ligações químicas, a estabilidade do fio finito foi explicada pela quantização transversal dos elétrons. Para ilustrar o fenômeno, foi proposto um modelo de elétrons livres confinados em um tubo infinito de seção retangular, com lados de comprimentos b e c e com um comprimento a por átomo. Este tubo se encontra confinado

dentro de uma caixa maior com os lados b e c acrescidos de δ , para permitir o "spillage" dos elétrons segundo o modelo de "jellium" padrão. O resultado deste modelo é uma curva da energia em função do comprimento por átomo semelhante à encontrada nos cálculos de estrutura eletrônica.

A força encontrada no ponto de ruptura do fio distendido foi de $2,2nN$ e o comprimento de ligação de $2,9\text{\AA}/\text{atom}$. Este valor do comprimento de ligação é bem menor que os valores encontrados experimentalmente. Para explicar esta discrepância, foram utilizados os resultados do cálculo do fio confinado entre duas pontas metálicas, onde foi observado que alguns átomos poderiam sofrer uma rotação em redor do eixo do fio. Caso a rotação fosse muito rápida a visualização destes átomos pelo TEM seria dificultada, dando a impressão de haver menos átomos no fio separados por uma distância aparente maior que a distância real. Para que a rotação térmica seja suficientemente lenta para permitir a visualização dos átomos pelo TEM, a temperatura dos átomos deveria ser menor que 40K.

5.2 O Fio Monoatômico de Ouro Obtido de Um Filme Fino

No trabalho de Rodrigues e Ugarte [15], nanojunções de ouro foram obtidas usando microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução (HRTEM). O procedimento usado foi o sugerido pelo trabalho do grupo de Takayanagi, onde em um filme fino de ouro são perfurados dois buracos próximos um ao outro, por um feixe de elétrons. Com a irradiação continuada, induz-se o crescimento destes buracos até que uma ponte nanométrica é formada. Neste ponto, a densidade de corrente é diminuída para a gravação da imagem. A junção tende a se alongar e a continuar se afinando. Por fim ela acaba se rompendo.

Na filmagem foi observada a formação de uma cadeia monoatômica com um máximo de três átomos suspensos na junção entre dois ápices. Os dois ápices se parecem com cones apontados um contra o outro. Os comprimentos de ligação dos átomos no fio eram de 3,0 Å a 3,6 Å, bem maiores que os obtidos nos cálculos teóricos. Foi observado que um ápice curvou-se em relação ao outro de aproximadamente 8^0 e que o fio formado entre estes ápices absorveu esta deformação sem se romper. Outro fato observado foi a mobilidade da extremidade do fio ligada à superfície de um dos ápices, podendo o fio deslizar sobre ela. Quando, porém, o fio está ligado a uma ponta aguda do ápice, ele se mostrava preso à mesma.

Os longos comprimentos de ligação (> 3 Å) ainda não foram bem explicados, já que os cálculos teóricos prevêm cadeias monoatômicas estáveis para distâncias interatômicas no intervalo de 2,4 Å a 2,9 Å. Uma dimerização já foi sugerida [16], mas ela está em contraste com a distribuição de comprimentos de ligação observada. Com relação às rotações térmicas em alguns átomos do fio zigzag [14], sugerida para explicar os longos comprimentos de ligação, não foram observados sinais de uma rotação pelas imagens do HRTEM.

A resistência medida do fio monoatômico é cerca de 10 a 20 vezes maior que a resistência do ouro macroscópico. Este fato está relacionado com a dificuldade da geração e da propagação de defeitos em estruturas tão pequenas. Vários cálculos mostram que a quantização transversal do movimento dos elétrons induz a geração de sub-bandas, que agem como ligações químicas delocalizadas. A contribuição destes estados eletrônicos para a energia de ligação resulta na quase totalidade das flutuações de força medidas experimentalmente.

5.3 Como Fios Monoatômicos de Ouro se Rompem

Usando a dinâmica molecular tight-binding, no trabalho de da Silva *et al.* [17], foi feita a simulação do alongamento de um cilindro contendo dez planos de sete átomos de ouro orientados na direção de crescimento (111). O cilindro com comprimento inicial de 24 Å foi alongado até um comprimento de 41 Å. Uma junção contendo apenas um átomo aparece no cilindro quando o seu comprimento é de 33 Å e a ruptura da junção ocorre quando o comprimento é de 41 Å, sendo a força aplicada no momento da ruptura de 1,8 nN.

No início da alongação, alguns átomos do centro dos planos rumaram para a superfície. Alongando-se ainda mais o cilindro, forma-se um pescoço no cilindro onde antes havia uma falha. Este pescoço consiste em uma região mais afilada com um formato semelhante a uma escada de bombeiro. Em seguida este pescoço se transforma em duas pontas unidas por somente um átomo. Então, átomos de uma das pontas rumam para a junção formando uma cadeia monoatômica que chega a possuir até cinco átomos antes de se romper. Simultaneamente, ocorre o movimento lateral de uma das pontas, fato que foi observado experimentalmente. Os comprimentos de ligação dos átomos suspensos estavam entre 2,9 Å e 3,1 Å, sendo estes comprimentos maiores que os dos átomos ligados às pontas.

Observou-se que o fio rompia apenas quando as pontas nas quais ele estava preso adquiria uma estrutura estável. Antes disso, o sistema prefere mover os átomos de regiões mais instáveis das pontas para o fio. Os átomos que aderiram ao fio monoatômico após o aparecimento da junção de um átomo vieram todos de uma mesma ponta, sendo que a outra permaneceu invariável durante todo o processo. Esta ponta mais estável era formada de quatro camadas de átomos empilhadas na direção do fio. A primeira camada

era formada de seis átomos formando um hexágono quase regular. A segunda também possuía seis átomos, mas formando uma hexagono distorcido. A terceira camada era formada de quatro átomos e quarta de dois átomos, sendo que esta última era ligada ao fio. Diferentes simulações foram feitas e elas evoluíram para basicamente a mesma estrutura nas pontas, sendo que às vezes, em vez das quatro últimas camadas da ponta serem formadas por 6, 6, 4 e 2 átomos por camada, era observado 6, 6, 3 e 2 átomos por camada.

5.4 A Formação de Fios Monoatômicos em Diversos Metais

No trabalho de Bahn e Jacobsen [18], tentou-se obter uma cadeia monoatômica para vários metais nobres e de transição, usando a simulação de dinâmica molecular. Em um cristal fcc de ouro regular, foram retirados átomos até que restassem duas faces paralelas e um contato entre elas de 498 átomos. Este contacto era esticado até arrebentar, sendo depois reatado e em seguida novamente esticado. O processo foi repetido até que se obteve um fio monoatômico no contacto. Este procedimento foi repetido para outros metais (Ni, Pd, Pt, Cu e Ag), mas com a configuração inicial sendo uma mesma que funcionou na obtenção do fio monoatômico de ouro. Esta configuração era reescalada para o parâmetro de rede do metal a ser calculado, sendo em seguida relaxada. No caso do ouro foi observado a formação do fio monoatômico em 5 casos para 35 configurações iniciais. A platina formou o fio em 4 casos para 36 configurações iniciais. Já os metais Ni, Pd, Cu e Ag não formaram o fio monoatômico. Os experimentos confirmam a existência do fio monoatômico para o ouro e para a platina. Eles também mostram uma tendência

à não formação do fio monoatômico para o cobre e uma fraca tendência para a prata.

Para que o fio monoatômico se forme, é preciso que sejam rompidas ligações de alta coordenação de átomos próximos ao fio e ao mesmo tempo o fio não deve se romper. Desta forma átomos podem ser incorporados ao fio monoatômico permitindo o seu crescimento. Ou seja, uma condição para a formação do fio é que as ligações no fio monoatômico devem ser individualmente bem mais fortes que as ligações do bulk. Usando o DFT foram calculadas as energias de formação dos bulks e também as energias de formação de fios lineares monoatômicos dos metais Au, Ni, Pd, Pt, Cu e Ag. Para obter as energias de cada ligação individualmente deve dividir-se energia total pelo número de coordenação da estrutura.

As energias por ligação para o bulk fcc dos diversos metais no equilíbrio ficaram entre $-1eV$ e $-0,4eV$ enquanto para o fio ficara entre $-3eV$ e $-1eV$. Para os diversos metais as energias por ligação dos fios eram de 2 a 3 vezes maiores (em valores absolutos) que as energias por ligação dos bulks. Os resultados mostrados acima estão de acordo com a proposição feita anteriormente de que para a formação do fio monoatômico é necessário que seja mais fácil romper uma ligação de alta coordenação de um átomo localizado à beira do fio do que romper uma ligação de baixa coordenação de um átomo do fio.

Mas isto não explica por que nos cálculos alguns metais mostraram uma tendência a formar o fio (Au, Pt) enquanto outros metais não (Ni, Pd, Ag). Para tentar resolver esta questão, comparou-se a força necessária para romper o fio com a força necessária para romper uma ligação no bulk. Esta última foi considerada como sendo a inclinação máxima da curva de energia do bulk. As forças para romper o fio eram de 2 a 3 vezes maiores que a força necessária para romper uma ligação do bulk e esta diferença era ainda

maior no caso do ouro e da platina do que no caso dos outros metais.

5.5 Geometria dos Nanofios de Alumínio Comprimidos

No trabalho de Zheng *et al.*, foi estudado a estabilidade e a estrutura eletrônica do fio monoatômico infinito de alumínio. Os cálculos foram feitos usando o método do pseudopotencial de primeiros princípios e com DFT-LDA. Para o fio linear infinito a estrutura relaxou para um comprimento de ligação de 2,40Å. Este valor é menor que o comprimento de ligação do bulk de alumínio (2,79Å). A razão do comprimento de ligação ser menor no fio que no bulk está no fato do número de coordenação (NC) ser menor no fio linear (NC=2) do que no bulk (NC=12). Por isto, as ligações no fio são mais coesas. Um fio levemente diferente da geometria linear, quando relaxado, é otimizado para uma estrutura em zigzag. O primeiro mínimo de energia foi encontrado em uma estrutura zigzag com um ângulo de 140° . Para esta estrutura, o comprimento de ligação encontrado foi de 2.48Å e com (NC=2). Esta estrutura possui uma energia de formação menor que a do fio linear, sendo mais estável este. Um segundo mínimo de energia na estrutura em zigzag foi encontrado para um ângulo de 60° , e um comprimento de ligação de 2.68Å. Esta última é mais estável que o fio linear e que o fio zig-zag com ângulo de 140° . O aumento do comprimento de ligação do fio de 60° em relação ao fio de 140° é em razão do número de coordenação do fio de 60° (NC=4) ser maior que número de coordenação do fio de 140° (NC=2). Este trabalho [19] serviu de motivação para os cálculos que serão apresentados no próximo capítulo, onde serão apresentados os mínimos de energia para os fios monoatômicos infinitos lineares e em zig-zag de vários metais.

Capítulo 6

Resultados

Neste capítulo serão discutidos resultados de cálculos de estrutura eletrônica para fios metálicos monoatômicos infinitos. Os metais utilizados nos cálculos dos fios são o rutênio (Ru), o ródio (Rh), o paládio (Pd), a prata (Ag), o irídio (Ir), a platina (Pt) e o ouro (Au). Para cada um dos metais citados acima, foram realizadas relaxações de fios com estrutura linear com um e com dois átomos na célula unitária. Foram feitas, também, relaxações para fios com estrutura planar em zig-zag, com dois átomos na célula unitária, e ângulos iniciais de 60° e 120° . Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com a utilização do SIESTA. A metodologia utilizada pelo SIESTA foi discutida resumidamente nos capítulos 1, 2 e 3. As relaxações no SIESTA são feitas variando os vetores da rede e os vetores da base até que a resultante das forças atuando nos átomos seja menor que um valor previamente estipulado no arquivo de entrada do programa. Para gerar os fios monoatômicos infinitos foram criadas supercélulas com três vetores ortogonais. Um dos vetores, escolhido para ter a direção do fio, tem um comprimento igual ao comprimento por átomo do fio multiplicado pelo número de átomos por célula unitária. Os outros

dois vetores, ortogonais ao primeiro, têm um comprimento de 12 \AA . Tem-se, desta forma, infinitos fios paralelos com uma separação de 12 \AA entre os mais próximos. Estas distâncias são grandes o suficiente para que a interação entre o fio e as suas imagens periódicas seja desprezível. Na figura abaixo [6.1], são mostradas as três estruturas colocadas para relaxar: o fio linear (ou reto) e os fios zig-zag com ângulos de 60° e 120° . Os ângulos dos fios zig-zag aos quais nos referimos anteriormente são os ângulos internos do fio zig-zag. A não ser que se faça uma menção em contrário, daqui para frente quando dissermos o ângulo do fio zig-zag, estaremos nos referindo a este ângulo.

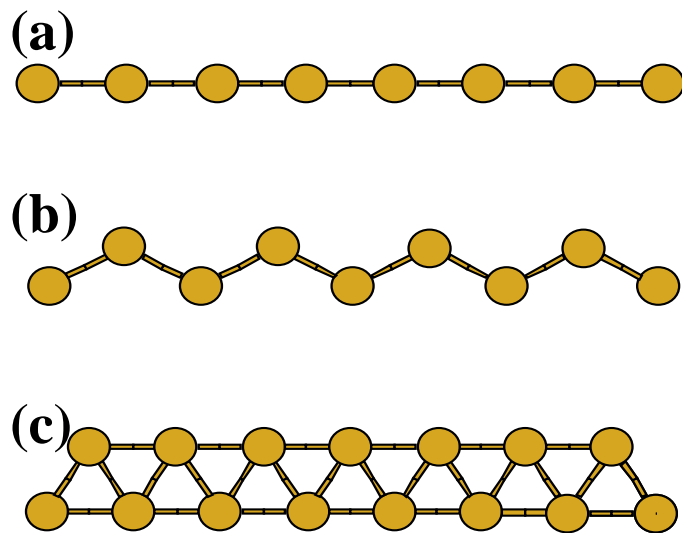


Figura 6.1: A figura mostra as três estruturas colocadas para relaxar, (a) o fio reto, (b) o fio zig-zag com ângulo de 120° e (c) o fio zig-zag com ângulo de 60° .

Os vetores da rede recíproca são inversamente proporcionais aos vetores da rede real em norma. Os maiores vetores na rede real são os menores na rede recíproca. Para fazer uma integração numérica da rede recíproca, com um grid de espaçamento relativamente constante em todas as direções, é necessário um grid com menos pontos nas direções onde

a rede real possui os maiores vetores. Foi utilizada uma matriz diagonal para definir o grid de pontos para fazer integração numérica na rede recíproca definida pelos três vetores ortogonais. Foi utilizado um ponto nas duas direções perpendiculares ao fio já que elas possuíam os maiores vetores na rede real (12\AA). Foram feitos cálculos variando o grid para o vetor na direção do fio até se obter uma convergência satisfatória na energia total. Em todos os cálculos, o chamado “meshcutoff” (que é o raio de corte para a malha de pontos para a integração em espaço real) foi definido como sendo igual a 150 Ry. Apesar do meshcutoff ser fornecido em unidades de energia, ele serve para definir o grid de integração no espaço real através da equação $E_{cut}(\text{Ry})\alpha(\pi/a)^2 = 1$, onde a é o espaçamento do grid.

6.1 A Relaxação dos Bulks

Utilizando o SIESTA foram feitas relaxações dos bulks de rutênio, ródio, paládio, prata, irídio, platina e ouro. Comparando os comprimentos de ligação dos vários metais obtidos nos cálculos do SIESTA com os valores experimentais, observamos que os valores encontrados pelo SIESTA são de 2% a 4% maiores que os experimentais. A figura [6.2] mostra a variação do comprimento de ligação (CL) do bulk para os vários metais acima. Na figura encontramos os valores dos (CL) experimentais e os obtidos a partir do SIESTA. Podemos observar pela figura [6.2], que os cálculos do SIESTA seguiram os dados experimentais na tendência de aumentar o comprimento de ligação, nos metais da série 4d e 5d, a medida que aumenta o número atômico Z . O rutênio foge a esta tendência, segundo os dados experimentais, por ter um comprimento de ligação maior que o do ródio. Este fato também foi observado pelos cálculos do SIESTA.

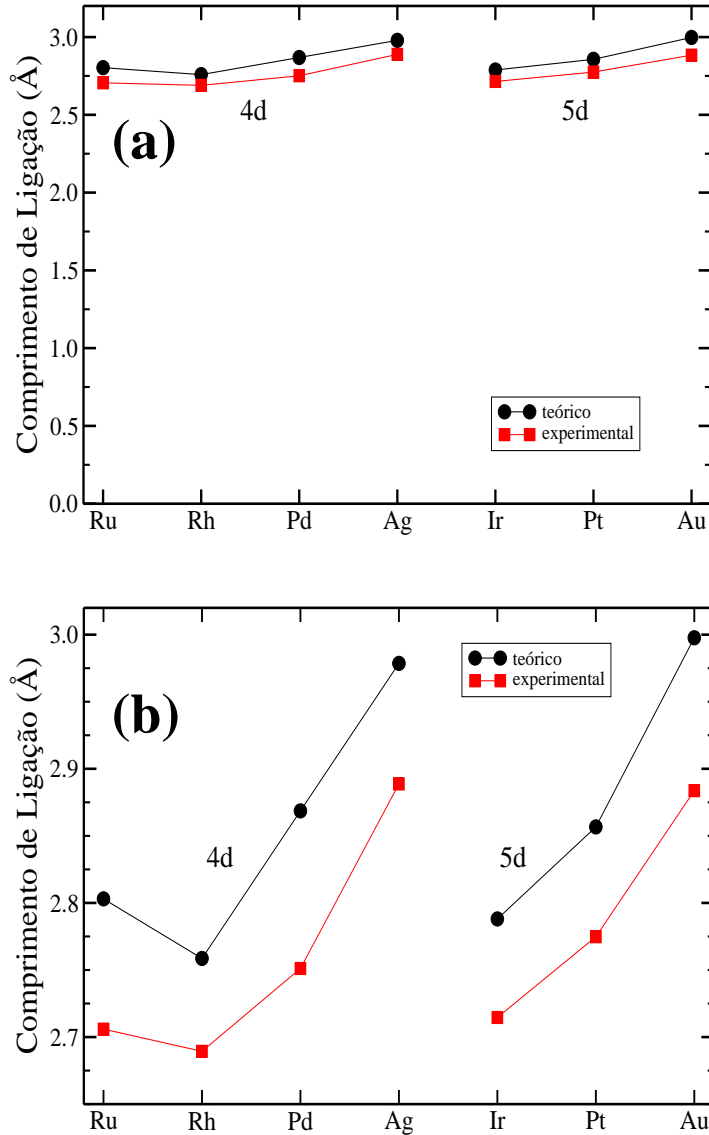


Figura 6.2: No gráfico (a) estão plotados os comprimentos de ligação experimentais e os calculados pelo SIESTA para os metais das séries 4d e 5d. O gráfico (b) é uma ampliação do gráfico (a).

6.2 A Relaxação dos Fios Lineares

Os fios lineares monoatômicos dos metais citados no início deste capítulo foram relaxados com um e com dois átomos na célula unitária. As relaxações realizadas com um átomo na célula unitária têm como objetivo observar o mínimo de energia dos fios lineares desses metais. As relaxações com dois átomos na célula unitária foram feitas para verificar se este mínimo é estável para cada metal. Em todos os metais, o fio linear relaxado é a estrutura

com a maior energia de formação entre as estruturas relaxadas, como discutiremos mais adiante. Os comprimentos de ligação dos fios retos são menores que os dos bulks. A explicação está no fato do fio reto possuir um menor número de coordenação (NC), o que faz com que as suas ligações sejam mais fortes [18]. Pode-se observar pelo gráfico [6.3] que tanto nos metais da série 4d quanto da série 5d da tabela periódica, o comprimento de ligação dos fios retos cresce a medida que aumenta o número atômico dos metais. O comprimento de ligação do fio reto de Rutênio também segue esta tendência, o que não ocorre nos bulks.

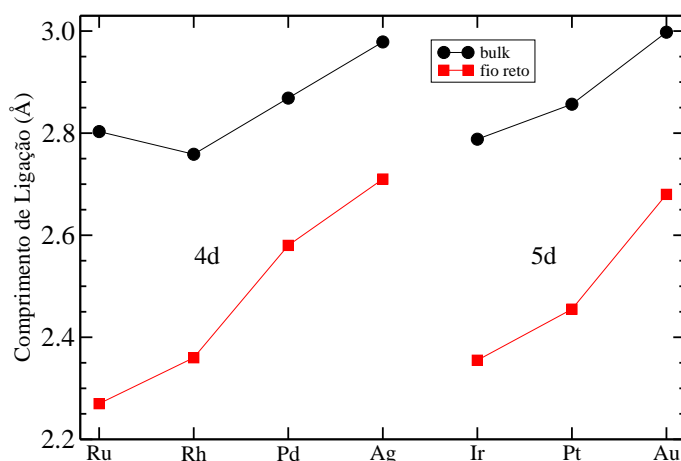


Figura 6.3: No gráfico estão mostrados os comprimentos de ligação do bulk teórico e do fio reto relaxado para os metais das séries 4d e 5d.

Os fios lineares com dois átomos na célula unitária dos metais Ru, Pd, Ag e Pt mantiveram-se lineares após a relaxação. Eles apresentaram, apenas, mínimas diferenças na energia e nos parâmetros internos em relação aos fios calculados com um átomo na célula unitária. Os fios retos com dois átomos na célula unitária de Ir, Rh e Au, relaxaram para uma estrutura planar em zig-zag com ângulos de 123° , 147° e 174° respectivamente. Apesar do fio de ouro ter assumido uma geometria zig-zag levemente diferente da linear, com

um ângulo de $174,4^\circ$, a energia total é praticamente idêntica à do fio linear. Isto indica que as duas estruturas são na verdade a mesma. Relaxações do fio zig-zag de ródio com ângulos iniciais de 140° , 150° e 160° levaram a uma geometria final com ângulo de aproximadamente 60° . Isso mostra que o pseudomínimo encontrado na relaxação do fio linear de ródio em 147° na verdade não é um mínimo local da superfície de energia.

6.3 A Relaxação dos Fios dos Com Geometria Zig-zag e Ângulo Inicial de 60°

Foram feitas relaxações para os fios em zig-zag com um ângulo inicial de 60° dos mesmos metais (Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au). Após relaxar, os ângulos que inicialmente eram de 60° variaram de 56° , no caso da platina, até 64° , para o rutênio. Observa-se, então, que existe um mínimo de energia em um ângulo próximo a 60° para cada um dos metais (vide tabela [6.5]). Estes mínimos encontrados para todos os metais serão chamados, por conveniência, de o primeiro mínimo de cada metal. Um mínimo de energia em um fio zig-zag com ângulo de 60° também foi observado para o Alumínio no trabalho de Jin-Cheng Zheng *et al.* [19]. Quando o fio zig-zag possui o ângulo interno próximo a 60° , o número de coordenação dos átomos é igual a quatro, pois os dois átomos adjacentes de um mesmo lado do fio se ligam. A estrutura fica igual a uma cadeia de triângulos semelhantes, colocados um contra o outro. Temos, então, três arestas (comprimentos de ligação) e três ângulos. Observou-se em todos os metais, com exceção do Ródio, dois ângulos com valores muito próximos um do outro e um terceiro ângulo com um valor diferente dos outros dois. O mesmo ocorreu com os comprimentos de ligação. O Ródio foi o único com três os ângulos e os comprimentos de ligação com valores distintos.

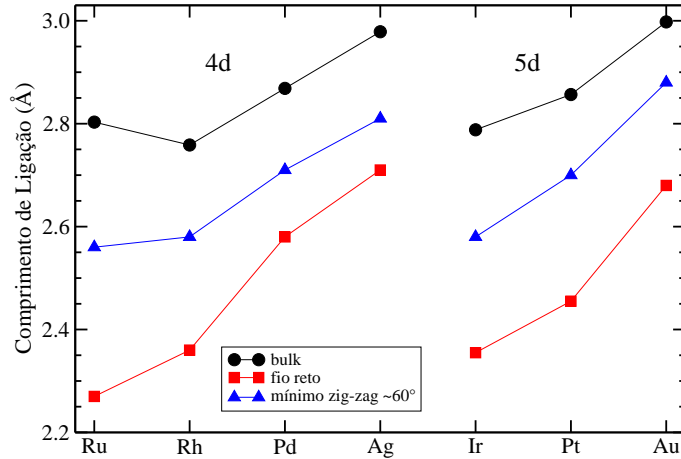


Figura 6.4: O gráfico mostra os comprimentos de ligação do bulk teórico, do fio reto relaxado e do primeiro mínimo do fio zig-zag para os metais das séries 4d e 5d.

Podemos observar pela figura [6.4] que, para todos metais, os comprimentos de ligação dos fios zig-zag com ângulos próximos a 60^0 são menores que os comprimentos de ligação de seus respectivos bulks e maiores que os dos fios retos. Isto ocorre porque o número de coordenação (NC) do fio zig-zag (NC=4) é menor que o número de coordenação do bulk (NC=12) e é maior que o do fio reto (NC=2). A energia de formação dos fios zig-zag é positiva para todos os metais. Este resultado é esperado, já que na natureza, as estruturas encontradas nos cristais metálicos são as mesmas usadas nos cálculos de bulk realizados aqui (hcp para Rutênio e fcc para os outros metais).

6.4 A Relaxação dos Fios dos Com Geometria Zig-zag e Ângulo Inicial de 120^0

Jin-Cheng Zheng *et al.* [19] observaram que o fio zig-zag de Alumínio possuía dois mínimos de energia, um para um ângulo de 60^0 e outro para um ângulo de 140^0 . Daniel Sánchez Portal *et al.* [14] observaram um mínimo raso de energia para o fio de ouro zig-zag com um ângulo de 131^0 . Para verificar a existência de um segundo mínimo de energia para os metais tratados aqui, foram feitas relaxações do fio zig-zag com ângulo inicial de 120^0

para todos os metais, que passamos a descrever a seguir.

6.4.1 Metais da Série 4d

As relaxações dos fios zig-zag com ângulo inicial de 120° forneceram resultados interessantes para os metais da série 4d (Ru, Rh, Pd, Ag). O rutênio, o ródio, o paládio e a prata relaxaram para um fio zig-zag com ângulos de 79° , 60° , 59° e 140° respectivamente. Os fios de Rh e Pd relaxaram para ângulos próximos a 60° e com energias de formação praticamente iguais às do primeiro mínimo destes metais. Isto indica que os fios destes dois metais relaxaram para os seus respectivos primeiros mínimos. Para testar a confiabilidade destes resultados, foram feitas outras relaxações dos fios zig-zag de Pd e Ag com ângulos iniciais de 140° e 160° . Os fios de prata de 140° e 160° relaxaram para ângulos próximos de 60° , ou seja, para o primeiro mínimo. O fio de paládio de 140° relaxou para o primeiro mínimo, enquanto o de 160° relaxou para um ângulo de 142° .

Pelos resultados apresentados no parágrafo anterior, suspeitou-se que os fios zig-zag dos metais da série 4d possuíam apenas um mínimo de energia cada um e com ângulos próximos de 60° . O mínimo de 79° encontrado para o rutênio, o de 142° encontrado para o paládio e o de 140° encontrado para a prata seriam na verdade pseudomínimos, obtidos apenas por problemas de convergência no programa. Para testar esta hipótese, foram plotados gráficos, para estes três metais, da energia total versus o ângulo, com o comprimento de ligação fixo. No gráfico de cada metal, o comprimento de ligação escolhido foi o mesmo do pseudomínimo a ser testado. Este gráfico representa a visão de um corte na superfície de energia total em função do ângulo e do comprimento de ligação, sendo que a curva formada por este corte passa pelo ponto onde está o pseudomínimo. Um

mínimo estável deve ser um mínimo em todas as direções. Para que a hipótese proposta no início deste parágrafo esteja correta, basta que o ponto correspondente ao pseudomínimo não seja um mínimo na curva.

Foi feito um gráfico [figura 6.5], como descrito no parágrafo anterior, da energia total versus o ângulo para o fio zig-zag de rutênio. O comprimento de ligação foi escolhido como o do "pseudomínimo" com o ângulo de 79° . Pode-se observar pela figura [6.5] que a energia diminui de ângulos maiores que 80° até um ângulo próximo a 70° , onde aparece um mínimo. Isto mostra que o fio de 79° na verdade não é estável. Para verificar a existência de um mínimo na região próxima de 70° , um fio com este ângulo foi colocado para relaxar. O fio relaxou para um ângulo próximo a 60° e com a mesma energia do primeiro mínimo.

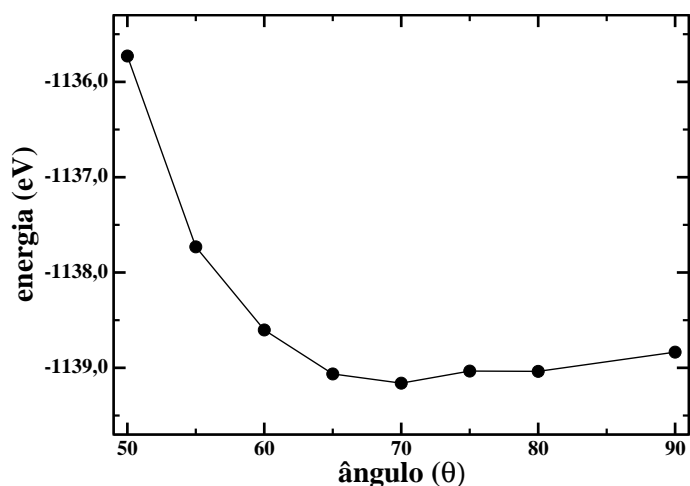


Figura 6.5: Gráfico da energia total versus o ângulo para o rutênio, com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado em 79° para o rutênio.

A mesma curva da energia total versus o ângulo foi feita para a prata [figura 6.6] e para o paládio [figura 6.7]. Para fazer o gráfico da prata, foi escolhido o mesmo comprimento de

ligação do pseudomínimo do fio zig-zag de prata encontrado em 140° . Pode-se observar pela figura [6.6] que este pseudomínimo não é estável e que um mínimo na curva só aparece para um ângulo de aproximadamente 60° . O gráfico do paládio [figura 6.7], obtido com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado no paládio com um ângulo de 142° , mostra que o pseudomínimo não é estável. Da mesma forma que na prata, um mínimo só aparece em um ângulo próximo a 60° .

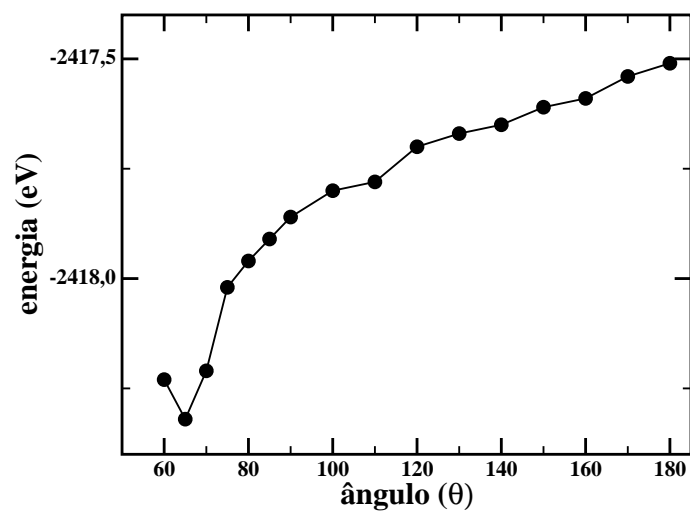


Figura 6.6: Gráfico da energia total versus o ângulo para a prata, com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado na prata em 140° .

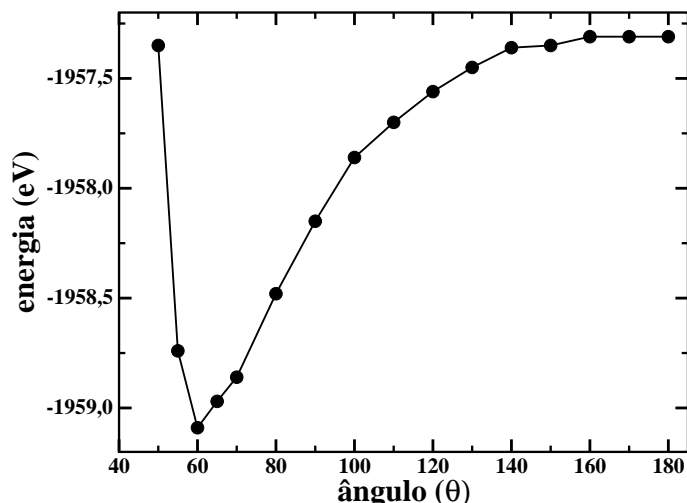


Figura 6.7: Gráfico da energia total versus o ângulo para a paládio, com o comprimento de ligação igual ao do pseudomínimo encontrado na prata em 142° .

6.4.2 Metais da Série 5d

O irídio, a platina e o ouro apresentaram cada um deles um segundo mínimo de energia no fio zig-zag. No irídio o mínimo ocorreu para um ângulo de 126° , valor igual ao obtido com a relaxação do fio reto com dois átomos. Para a platina foi encontrado um mínimo em 125° e o ouro em 134° , valor próximo ao de 131° encontrado por Daniel Sánchez-Portal *et al.* [14]. Estes fios têm comprimentos de ligação menores que os comprimentos de ligação de seus respectivos bulks, mas com valores bem próximos dos fios retos. Pode-se observar pela figura [6.12] que as energias de formação destes fios são positivas e maiores que as dos respectivos primeiros mínimos, sendo desta forma, menos estáveis do que estes. Porém suas energias são menores do que as energias dos seus equivalentes lineares, sendo mais estáveis do que estes. Resultado semelhante foi encontrado por Jin-Cheng Zheng [19] para o alumínio, onde o fio zig-zag com ângulo de 60° era mais estável que o de 140° e este, por sua vez, era mais estável que o fio reto. Para testar a estabilidade do segundo

mínimo dos metais da série 5d, foram feitos dois gráficos da energia versus o ângulo para a platina [figura 6.8] e para o ouro [figura 6.9], como os que foram feitos para os metais da série 4d. Por estes dois gráficos, pode-se observar um mínimo local para os dois metais nas mesmas regiões onde foram encontrados o segundo mínimo de cada um.

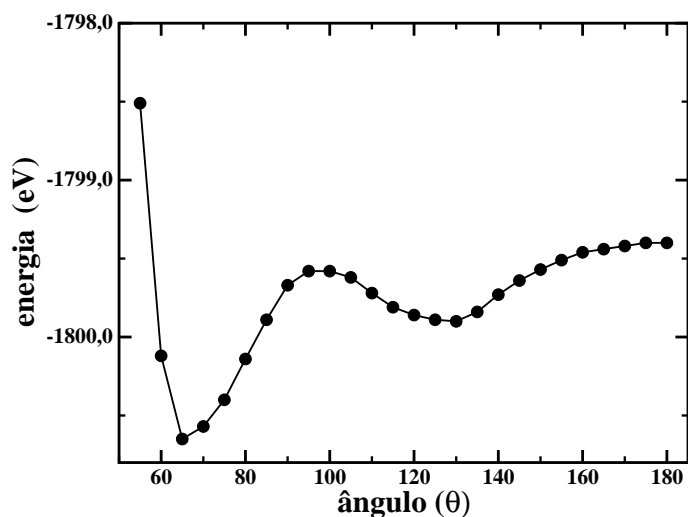


Figura 6.8: Gráfico da energia total versus o ângulo para a platina, com o comprimento de ligação igual ao do segundo mínimo da platina

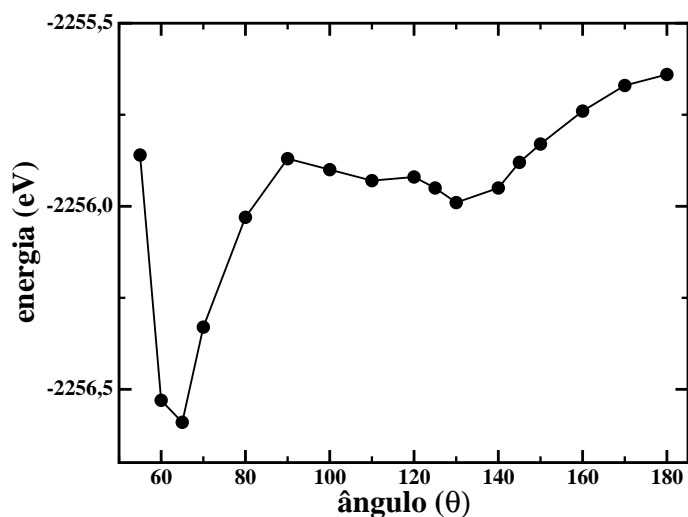


Figura 6.9: Gráfico da energia total versus o ângulo para o ouro, com o comprimento de ligação igual ao segundo mínimo do ouro

6.5 Considerações Finais

Os fios metálicos monoatômicos em zig-zag dos metais da série 4d da tabela periódica (Ru, Rh, Pd, Ag) possuem, cada um deles, apenas um mínimo de energia em um ângulo próximo a 60° . Os fios em zig-zag dos metais da série 5d (Ir, Pt, Au) possuem, cada um deles, dois mínimos de energia. O primeiro mínimo em ângulo próximos a 60° e o segundo em ângulos próximos a 120° . Estes resultados coincidem com os resultados experimentais, onde existe uma forte tendência à formação de pontes de nanofios monoatômicos entre pontas metálicas tanto para o ouro como para a platina [20]. Eles corroboram também, os resultados teóricos obtidos por Bahn e Jacobsen [18]. Neste trabalho, usando dinâmica molecular, eles observaram a formação de pontes de nanofios monoatômicos entre pontas metálicas para o ouro e a platina e não observaram para o paládio e a prata. Foi observado por eles, que a razão entre as forças por ligação do fio monoatômico e as forças por ligação do bulk eram maiores no ouro e na platina do que nos outros metais que não formaram a ponte. Isto foi usado como justificativa para o fato destes dois metais (Pt e Au) terem sido capazes de formar esta ponte e os outros não. Esta talvez seja, também, a razão de apenas os metais da série 5d possuírem um segundo mínimo, sendo que este mínimo tem o número de coordenação igual a 2, que é o mesmo número de coordenação das pontes observadas. As figuras [6.11] e [6.12] e a tabela [6.5] resumem os resultados obtidos neste trabalho.

O SIESTA em algumas relaxações estabilizou estruturas que não correspondem a mínimos de energia reais do sistema. Um exemplo disto foi o fio em zig-zag de rutênio com ângulo inicial de 120° que estabilizou em um ângulo de 79° , que como foi dito anteriormente não é estável. A razão disto ocorrer está provavelmente na estrutura da superfície de

energia do problema. A força resultante que atua no átomo em uma determinada direção é calculada pelo SIESTA, como sendo a derivada da energia total nesta direção (equação 4.18). Quando a inclinação da curva de energia é muito pequena em uma determinada direção, a força obtida pelo programa nesta direção pode ser menor que o critério de convergência. O cálculo pode estabilizar uma estrutura mesmo que não tenha atingido um mínimo de energia, desde que nesta direção, a curva de energia tenha uma inclinação muito pequena. A curva de energia do fio zig-zag de rutênio em função do ângulo [6.5] apresenta uma região com uma inclinação muito pequena entre 75° e 80° , sendo que foi encontrado um pseudomínimo em um ângulo de 79° , da mesma forma foram encontrados pseudomínimos para o Ag e o Pd em ângulos em torno de 140° .

	Fio Reto		Primeiro Mínimo			Segundo Mínimo		
	E_{form}	$d_{lig.}$	Θ	E_{form}	$d_{lig.}$	Θ	E_{form}	$d_{lig.}$
rutênio	4,53	2,27	64°	3,39	2,56	140°	instável	-
ródio	4,14	2,36	61°	3,04	2,57	140°	instável	-
paládio	2,83	2,58	58°	2,01	2,71	140°	instável	-
prata	1,58	2,71	60°	1,19	2,81	140°	instável	-
irídio	4,86	2,35	60°	3,77	2,58	126°	4,29	2,34
platina	3,33	2,45	56°	2,49	2,69	125°	3,21	2,43
ouro	1,83	2,68	56°	1,26	2,88	134°	1,68	2,64

Figura 6.10: A tabela acima mostra a energia de formação (eV) e o comprimento de ligação (Å) para as três estruturas calculadas e os ângulos dos fios zig-zag. Para os metais da série 4d, (Ru, Rh, Pd, Ag), o segundo mínimo se mostrou instável.

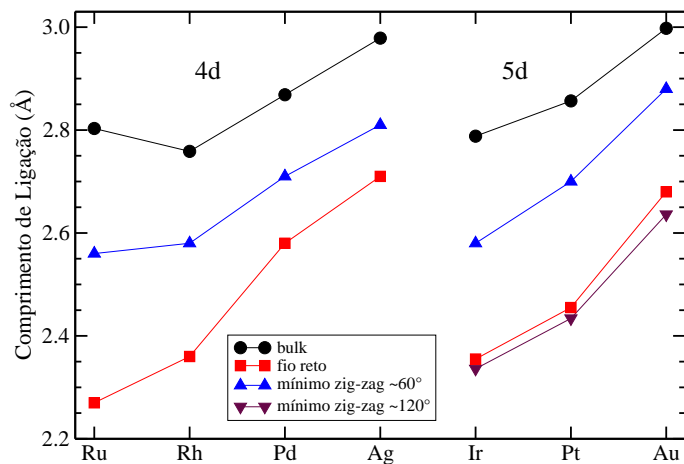


Figura 6.11: O gráfico mostra os comprimentos de ligação do bulk teórico, do fio reto relaxado e do primeiro mínimo do fio zig-zag para os metais das séries 4d e 5d. Mostra também, os comprimentos de ligação do segundo mínimo do fio zig-zag para os metais da série 5d.

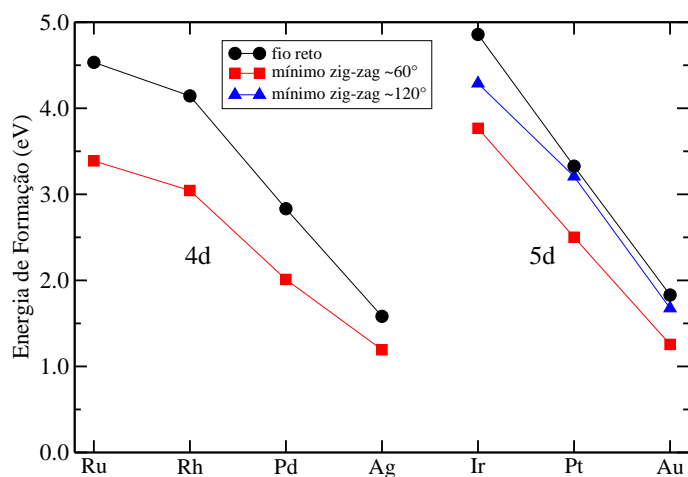


Figura 6.12: Estão apontadas no gráfico as energias de formação do fio reto relaxado e do primeiro mínimo do fio zig-zag para os metais das séries 4d e 5d, além das energias de formação do segundo mínimo do fio zig-zag para os metais da série 5d.

Capítulo 7

Conclusão

Foi estudada nesta dissertação, com a utilização do SIESTA, a estabilidade dos fios lineares e em zig-zag dos seguintes metais: rutênio, ródio, paládio, prata, irídio, platina e o ouro. Nos metais da série 4d da tabela periódica (Ru, Rh, Pd, Ag) foi encontrado apenas um mínimo de energia no fio zig-zag planar. O ângulo do mínimo de cada um destes metais ficou entre 58° e 64° . Porém, nos metais da série 5d (Ir, Pt, Au) foram encontrados, para cada um destes metais, dois mínimos de energia no fio zig-zag planar. O primeiro foi encontrado em ângulos entre 56° e 60° . O segundo foi encontrado em ângulos entre 125° e 134° . Resultados teóricos e experimentais apontam para a formação de cadeias monoatômicas de coordenação 2 entre pontas metálicas para o ouro e a platina (metais 5d). Porém não foram observadas cadeias monoatômicas para metais 4d nem teoricamente. Estes resultados concordam com os obtidos aqui, onde só foram obtidos mínimos de baixa coordenação para metais da série 5d.

Foi observado que em todas as estruturas os comprimentos de ligação crescem nos metais à medida que aumenta o número atômico Z , isto tanto nas séries 4d quanto na série

5d. O bulk do rutênio foge a esta tendência por ter o comprimento de ligação maior que o do bulk de ródio. Nos metais da série 5d, os menores comprimentos de ligação são os do segundo mínimo do fio zig-zag. Os comprimentos de ligação dos fios retos são pouco maiores que os do segundo mínimo do fio zig-zag, o que condiz com o fato de que as duas estruturas possuem o mesmo número de coordenação ($NC=2$). Maiores que os comprimentos de ligação dos fios retos, são os do primeiro mínimo do fio zig-zag, este fato foi observado em todos os metais estudados. O número de coordenação do primeiro mínimo do fio zig-zag ($NC=4$) também é maior que o do fio reto ($NC=2$). Em todos os metais estudados, os bulks têm os maiores comprimentos de ligação, além de possuírem o maior número de coordenação ($NC=12$). Pode-se observar, desta forma, que tanto para os metais da série 4d quanto para os da 5d, o comprimento de ligação aumenta junto com o número de coordenação.

A energia de formação das estruturas diminuem com o número atômico Z , ao contrário do comprimento de ligação. Isto ocorre em todos os metais estudados. Para os fios de todos os metais estudados, as energias de formação são menores para os zig-zag no primeiro mínimo (60^0) e são maiores para os fios retos. Nos metais 5d, energia de formação dos fios zig-zag no segundo mínimo (120^0) são menores que as energias do fio reto, mas com valores bastante próximos.

Referências

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [3] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [4] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43, 1494 (1979).
- [5] G. P. Kerker, J. Phys. C 13, L189(1980).
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [7] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Phys. Rev. B 40, 3979 (1989).
- [8] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Phys. Rev. B 53, R10441 (1996).
- [9] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, Int. J. of Quantum Chem. 65, 453 (1997). A metodologia dessa referência, e da anterior, está implementada no programa SIESTA, utilizado em nossos estudos.
- [10] L. Kleinman and D. M. Bylander, Phys. Rev. Lett. 48, 1425 (1982).
- [11] G. M. Finbow, R. M. Lynden-Bell, and I. R. McDonald, Mol. Phys. 92, 705 (1997)
- [12] M. R. Sørensen, M. Brandbyge, and K. W. Jacobsen, Phys. Rev. B 57, 3283(1998)

- [13] H. Ohnishi, Y. Kondo and Takayanagi, *Nature (London)* 395, 780 (1998)
- [14] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* 83, 3884 (1999)
- [15] V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* 63, 073405 (2001)
- [16] H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. B* 103, 8814 (1999)
- [17] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* 87, 256102 (2001)
- [18] S. R. Bahn and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* 87, 266101 (2001)
- [19] Jin-Cheng Zheng, Hui-Qiong Wang, A. T. S. Wee and C. H. A. Huang, preprint
- [20] A. I. Yason, University of Leiden, Ph.D. thesis, 2001.