

**Estudo de Nanofios Metálicos
por Primeiros Princípios**

Frederico Ramos Fioravante

Frederico Ramos Fioravante

**Estudo de Nanofios Metálicos
por Primeiros Princípios**

TESE DE DOUTORADO

Belo Horizonte, MG, BRASIL
2009

**Estudo de Nanofios Metálicos
por Primeiros Princípios**

Frederico Ramos Fioravante

Orientador: Prof. Ricardo Wagner Nunes

Tese de doutorado, apresentada ao curso de Doutorado em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Belo Horizonte, MG, Brasil
2009

Dedico esta tese de doutorado

aos meus pais e irmãos

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ricardo Wagner Nunes pela orientação e pela paciência que foram de vital importância para a realização deste trabalho.

Aos professores, alunos e ex-alunos do laboratório de estrutura eletrônica, sempre prestativos e atenciosos.

Aos professores do Departamento de Física da UFMG por terem contribuído com a minha formação acadêmica.

Aos funcionários do Departamento de Física da UFMG por terem me auxiliado durante a minha vida acadêmica.

Aos muitos amigos, alunos e ex-alunos da Física.

Aos meus pais que sempre me apoiaram.

Aos meus irmãos e avós.

À Angélica pelo carinho e apoio.

À CAPES pelo suporte financeiro durante este trabalho.

À todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho, apresentamos resultados de cálculos de estrutura eletrônica para nanofios de metais transição nobres (Au,Ag,Pt,Pd) e do meio das séries $4d$ e $5d$ da tabela periódica (W,Mo,Ta,Nb).

Os cálculos por primeiros princípios foram realizados com a utilização do código computacional denominado SIESTA, que permite a solução numérica para os auto-estados eletrônicos dentro da Teoria do Funcional da Densidade. O funcional de troca e correlação utilizado foi o GGA. No SIESTA, as auto-funções de Kohn-Sham são expandidas em uma base de pseudo-orbitais atômicos confinados e os coeficientes da expansão são obtidos diagonalizando-se a matriz secular. As interações entre os elétrons de valência e o "caroço" atômico (núcleo mais elétrons das camadas internas) são descritas pela aproximação de pseudopotencial. No segundo capítulo discutimos resumidamente a metodologia que utilizamos nos cálculos.

No terceiro capítulo estudamos o papel do efeito relativístico na estabilidade de fios zigzags e lineares de metais nobres e de metais do meio de série. Observamos que o efeito relativístico tende a favorecer energeticamente estruturas de baixa coordenação nos metais nobres, sendo que este efeito é mais intenso nos metais $5d$ do que nos $4d$. Isto se dá porque, nos metais $5d$, o número atômico Z maior faz com que o efeito relativístico agindo sobre os elétrons mais próximos ao núcleo seja mais forte do que nos $4d$. No caso dos metais do meio da série o efeito relativístico é oposto ao observado nos metais nobres, ao desfavorecer energeticamente as estruturas de baixa coordenação.

No quarto capítulo estudamos fios ultrafinos de Au, Ag e da liga Au-Ag, com densidades lineares de átomos entre 0,7 e 1 átomos/Å. Propusemos uma nova estrutura para este regime de densidade, que além de ser mais estável do que as previamente estudadas, é semicondutora para ambos os metais e para a liga Au_{0,5}-Ag_{0,5}.

No quinto capítulo investigamos as propriedades eletrônicas e estruturais de nanofios e nanotubos metálicos de Au e Ag com densidades lineares de átomos entre 1,1 e 5,1 átomos/Å. Estudamos a estabilidade de nanofios e nanotubos com diversas estruturas em função das suas respectivas densidades lineares de átomos. Observamos que o efeito relativístico leva à estabilização de nanofios de estruturas ocas em relação às estruturas derivadas da rede fcc. Como este efeito é mais intenso no Au do que no Ag, os nanotubos no Au são estruturas mais competitivas energeticamente do que no Ag. Neste trabalho, propusemos também uma deformação em tubos não quirais $(2n, n)$ de Au e de Ag, onde

ocorre o facetamento das paredes do tubo, sendo que esta estrutura facetada é mais estável que o tubo original. Calculamos a barreira de transição do nanotubo (10, 5) para a estrutura facetada correspondente, e verificamos que este tubo é instável à temperaturas acima de 40 K.

ABSTRACT

In the present work, we investigate electronic and structural properties of nanowires based on noble metals (Au,Ag,Pt,Pd) and mid-series $4d$ and $5d$ transition metals (W,Mo,Ta,Nb). We employ an *ab initio* methodology implemented in the SIESTA package, based in the Kohn-Sham formulation of density functional theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) is used for the exchange-correlation energy and pseudopotentials are used in order to reduce computational cost. In the second chapter we give a brief description of the methodology used in calculations. In the third chapter we study the impact of the relativistic effect in linear and zigzag chains made of noble metals and mid-series transition metals. In the noble metals the relativistic effect tends to favor energetically the low coordination structures. This effect is stronger in the $5d$ metals where the atomic number Z is larger. As a consequence, the relativistic effect stabilize a two-fold coordinated structure in the $5d$ noble metals which is not stable in the $4d$ noble metals. In the case of the mid-series transition metals the relativistic effect has the opposite effect, *i.e.*, it tends to destabilize the low coordination structures. The relativistic effect causes a contraction in the low coordination bonds in the noble metals and causes an expansion in the case of the middle series transition metals. In the fourth chapter we study ultrathin nanowires made of Au, Ag and of the Au-Ag alloy. The linear atomic densities of these ultrathin nanowires are restricted to a range of 0.7 to 1.0 atoms/Å. We introduce in this work a new geometry that our calculations indicate to be more stable than the previously geometries for these systems, by about 0.1 eV/atom. This structure is insulating for both metals and for related $\text{Au}_{0.5}\text{-Ag}_{0.5}$ alloys, with gaps of 1.3 eV for Au, 0.8 eV for Ag, and varying between 0.1 eV and 1.9 eV for the alloys. In the fifth chapter we investigate electronic and structural properties of nanowires and nanotubes made of Au and Ag with linear atomic densities in a range of 1.1 to 5.1 atoms/Å. We study the stability of the nanowires and nanotubes as a function of their respective linear atomic densities. We observe from the calculations that the relativistic effects tends to turn the nanotubes more competitive energetically with the fcc based structures nanowires. As this effect is stronger in Au than Ag it happens that nanotubes are more competitive with the fcc nanowires in Au than in Ag. In this work we propose a deformation of the non-quiral $(2n, n)$ nanotubes of Ag and Au that lowers the energy of the nanotube. This deformation consists of a flattening of the nanotube wall, that increases the aspect ratio of the resulting structure. We calculate the energy barrier involved in the transformation of the $(10, 5)$ tube into the distorted flattened one, and we observe that the $(10, 5)$ tube is unstable for temperatures above 40 K.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Introdução	1
2	Metodologia	4
2.1	Introdução	4
2.2	A Aproximação de Born-Oppenheimer	5
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	6
2.3.1	O gás de elétrons não-homogêneo	6
2.3.2	Equações auto-consistentes incluindo efeitos de troca e correlação	9
2.3.3	A aproximação do gradiente generalizado	11
2.4	O Pseudopotencial	12
2.4.1	Introdução	12
2.4.2	O método OPW	12
2.4.3	Pseudopotencial não singular com pseudofunção de onda suave	15
2.4.4	A descrição do átomo isolado	17
2.4.5	A construção do pseudopotencial	18
2.5	SIESTA	20
2.5.1	Introdução	20
2.5.2	A equação de Kohn-Sham	21
2.5.3	A base de pseudo-orbitais atômicos	23

2.5.4	Energia total	24
2.5.5	Relaxações estruturais	26
3	Efeito relativístico em nanofios metálicos	27
3.1	Introdução	27
3.1.1	Revisão de resultados experimentais na literatura	27
3.1.2	Revisão de resultados teóricos na literatura	28
3.1.3	O efeito relativístico e a ordem de ligação	29
3.1.4	A Inversão do efeito relativístico em metais 4d e 5d: uma hipótese .	34
3.2	Resultados:	34
3.2.1	Sistemas modelo (bulk, plano, fio linear)	34
3.2.2	A inversão do efeito relativístico: fios linear e zigzag	43
3.2.3	O fio linear	44
3.2.4	O fio zigzag	46
3.2.5	Densidade de carga dos fios PZ2	52
3.2.6	Conclusão:	54
4	Os fios semicondutores de Au e Ag	55
4.1	Introdução	55
4.2	Resultados	55
4.2.1	Estrutura eletrônica: a abertura do gap	60
4.2.2	As ligas Au-Ag	63
4.3	Conclusão:	66
5	Nanotubos e Nanofios	67
5.1	Introdução	67
5.2	Nanotubos e nanofios de Au e Ag puros: geometrias	68
5.2.1	Nanofios de empilhamento FCC	69

5.2.2	Nanofios de empilhamento HCP	73
5.2.3	Nanotubos	76
5.2.4	Geometrias adicionais	81
5.2.5	Geometrias resultantes do facetamento dos nanotubos $(2n, m)$	83
5.3	Nanotubos e nanofios de Au e Ag: relaxações estruturais	86
5.4	Nanotubos e Nanofios de Au e Ag Puros: Estabilidade.	94
5.4.1	Fios Compactos: Estabilidade dos Nanofios e Nanotubos	95
5.4.2	Fios Compactos: A Instabilidade dos nanotubos $(2n, n)$	99
5.4.3	Estrutura Eletrônica	108
5.5	Conclusão	118
6	Conclusão:	119
6.1	Conclusões e Perspectivas	119
A	Apêndice	120

Lista de Figuras

1.1	A figura mostra imagens de HRTEM de nanofios e cadeias de Au, Ag e da liga Au-Ag suspensos entre pontas metálicas.	2
3.1	Ilustração do gráfico da ordem de ligação na molécula de H_2 em função do número de elétrons na molécula.	33
3.2	A figura mostra a estrutura do fio linear, do fio zigzag de coordenação 2 e do fio zigzag de coordenação 4	35
3.3	Gráfico das distâncias de ligação dos bulks dos metais bcc: Nb, Mo, Ta, W e dos metais fcc: Pd, Ag, Pt Au.	36
3.4	A figura mostra a distância de ligação em um plano formado por uma rede triangular de átomos e em um fio linear de metais 4d e 5d.	39
3.5	A figura mostra a energia de formação para um plano formado por uma rede triangular e para um fio linear de metais 4d e 5d.	42
3.6	A figura mostra os gráficos da energia de coesão por átomo em função do comprimento por átomo dos fios zigzag e lineares de Pd, Ag, Pt e Au.	47
3.7	A figura mostra os gráficos da energia de coesão por átomo em função do comprimento por átomo dos fios zigzag e lineares de Nb, Mo, Ta e W.	50
3.8	A figura mostra as iso-superfícies das densidades de carga para os fios PZ2 de Ag e Au.	53
3.9	A figura mostra as isosuperfícies das densidades de carga para os fios PZ2 de Nb e Ta.	54
4.1	A figura mostra a estrutura do fio linear, do fio zigzag de coordenação 2 e do fio zigzag de coordenação 4	56
4.2	Estruturas dos fios metálicos planares estudados de Au e Ag puros e da liga Au _{0,5} Ag _{0,5}	57

4.3	Curvas de energia por átomo em função do comprimento por átomo dos fios de Au e Ag puros com as geometrias SQ3, PZ4, NPZZ4 e PZ3+5. . . .	58
4.4	Estrutura de bandas dos fios metálicos planares de Au e Ag puros com a geometria PZ4 e comprimento por átomo do PZ3+5.	61
4.5	Estrutura de bandas dos fios metálicos planares de Au e Ag puros com as geometrias SQ3, PZ4 e PZ3+5.	62
4.6	Projeções da densidade de estados (PDOS) para os fios de Au e Ag puros com as geometrias PZ4 e PZ3+5.	63
4.7	Estrutura de bandas dos fios metálicos planares da liga Au _{0,5} Ag _{0,5} com as geometrias PZ4 e PZ3+5.	64
4.8	Projeções da densidade de estados (PDOS) para os fios da liga Au _{0,5} Ag _{0,5} com as geometrias PZ4 e PZ3+5.	65
5.1	A figura mostra as estruturas dos nanofios que são derivadas da rede fcc. .	70
5.2	A figura mostra as estruturas dos nanofios que são derivadas da rede fcc. .	71
5.3	A figura mostra um nanofio com sua estrutura derivada da rede fcc.	72
5.4	A figura mostra as estruturas dos nanofios que são derivadas da rede hcp. .	74
5.5	A figura mostra um nanofio com sua estrutura derivada da rede hcp. . . .	75
5.6	A figura mostra um plano formado pela rede triangular de átomos.	78
5.7	A figura mostra as estruturas atômicas dos nanotubos (3,2), (3,3), (4,3), (4,4), (5,3), (5,4), (5,5) e (6,6).	79
5.8	A figura mostra as estruturas atômicas dos nanotubos (6,3), (8,4), (10,5), (12,6), (14,7).	80
5.9	A figura mostra as estruturas dos nanofios: duplo zigzag, EG, fcc(3/2) _{ab} , piramidal e NF(5,5).	82
5.10	A figura mostra nanofios formados por duas faces planas de átomos paralelas entre si, com uma fileira de átomos em cada uma de suas extremidades, interligando os dois planos.	84
5.11	A figura mostra as estruturas de nanofios que podem ser obtidos da deformação das paredes do nanotubo (8,4).	85
5.12	A figura mostra os nanofios de Au, cujas estruturas atômicas são derivadas da rede fcc, após a relaxação estrutural.	88

5.13	A figura mostra os nanofios de Au, cujas estruturas atômicas são derivadas da rede hcp, após a relaxação estrutural.	89
5.14	A figura mostra as estruturas dos nanofios: duplo zigzag, EG, $fcc(3/2)_{ab}$, piramidal e NF(5, 5), após a relaxação estrutural para o Au.	90
5.15	A figura mostra os nanofios de Ag, cujas estruturas atômicas são derivadas da rede fcc, após a relaxação estrutural.	91
5.16	A figura mostra os nanofios de Ag, cujas estruturas atômicas são derivadas da rede hcp, após a relaxação estrutural.	92
5.17	A figura mostra as estruturas dos nanofios: duplo zigzag, EG, $fcc(3/2)_{ab}$, piramidal e NF(5, 5), após a relaxação estrutural para o Ag.	93
5.18	A figura mostra a tensão elástica dos nanofios e nanotubos de Ag, Au e Au-NR, em função da densidade de átomos por unidade de comprimento.	96
5.19	A figura mostra a energia de coesão por átomo dos nanofios e nanotubos de Ag, Au e Au-NR em função da densidade de átomos por unidade de comprimento.	98
5.20	A figura mostra a tensão elástica dos nanofios e nanotubos de Ag, Au e Au-NR, em função da densidade de átomos por unidade de comprimento.	101
5.21	A figura mostra a energia de coesão por átomo dos nanofios e nanotubos, de Ag, Au e Au-NR, em função da densidade de átomos por unidade de comprimento.	102
5.22	A figura mostra as energias dos nanofios e nanotubos de Au em função do seu diâmetro efetivo.	104
5.23	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanofios de Ag cujas estruturas são derivadas das redes fcc e hcp.	109
5.24	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanofios de Au cujas estruturas são derivadas das redes fcc e hcp.	110
5.25	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos (n, m) de Ag.	112
5.26	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos (n, m) de Au.	113
5.27	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanofios EG, NF(5, 5) e $(8,4)_{quad2}$ de Au e de Ag.	114
5.28	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos $(2n, n)$ e dos nanofios $(2n, n)_{fac}$ de Ag.	116

5.29	A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos $(2n, n)$ e dos nanofios $(2n, n)_{fac}$ de Au.	117
------	---	-----

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

O estudo de nanoestruturas tem se intensificado bastante nos últimos anos, tornando-se um importante e promissor ramo da ciência, tanto para o entendimento das propriedades destes sistemas quanto para possíveis aplicações tecnológicas. Uma nanoestrutura tem pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica. O grafeno, nanotubos e fulerenos são exemplos de nanoestruturas estudadas atualmente: o grafeno possui uma dimensão nanométrica (a espessura), o nanotubo duas (a circunferência) e o fullereno as três (o raio). A importância de se estudar estas estruturas reside no fato de que o confinamento quântico tem consequências importantes nas propriedades destas estruturas nanométricas que dão a elas propriedades distintas daquelas observadas nos bulks.

Nanoestruturas formadas por metais nobres e metais de transição também têm sido foco de vários trabalhos experimentais e teóricos recentes. Cadeias de átomos de Au [1, 2, 3] e de Ag [4] suspensas entre pontas metálicas foram observadas experimentalmente por microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução (HRTEM). Cadeias metálicas da liga Au-Ag também já foram observadas experimentalmente [5] através de HRTEM. Através do método experimental conhecido como *mechanically controllable break junctions* (MCBJ) é possível estudar a condutância destas cadeias metálicas esticando-se um nanocontato metálico que vai afinando até o seu rompimento. Utilizando esta técnica foram estudados nanofios de Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, e Cu [6, 7, 8], de Nb [9], de W, Mo e Ta [10] e nanofios compostos das ligas Au-Ag e Au-Pd [11]. Nanotubos de Au [12, 13] e de Ag [14], com diâmetros nanométricos, já foram observados experimentalmente através de HRTEM. A figura 1.1 mostra imagens obtidas através de HRTEM de nanofios e cadeias de átomos de Au, Ag e da liga Au-Ag suspensos entre pontas metálicas.

Neste trabalho apresentaremos resultados de cálculos de estrutura eletrônica, para nanofios metálicos infinitos com densidades lineares de átomos comparáveis às dos nanofios observados experimentalmente. Sendo que a densidade linear de átomos do nanofio é obtida dividindo o número átomos do fio pelo seu comprimento. No caso dos cálculos para fios infinitos, isso equivale a dividir o número de átomos da célula unitária pelo seu comprimento. Para realizar estes cálculos foi utilizado um código que realiza cálculos

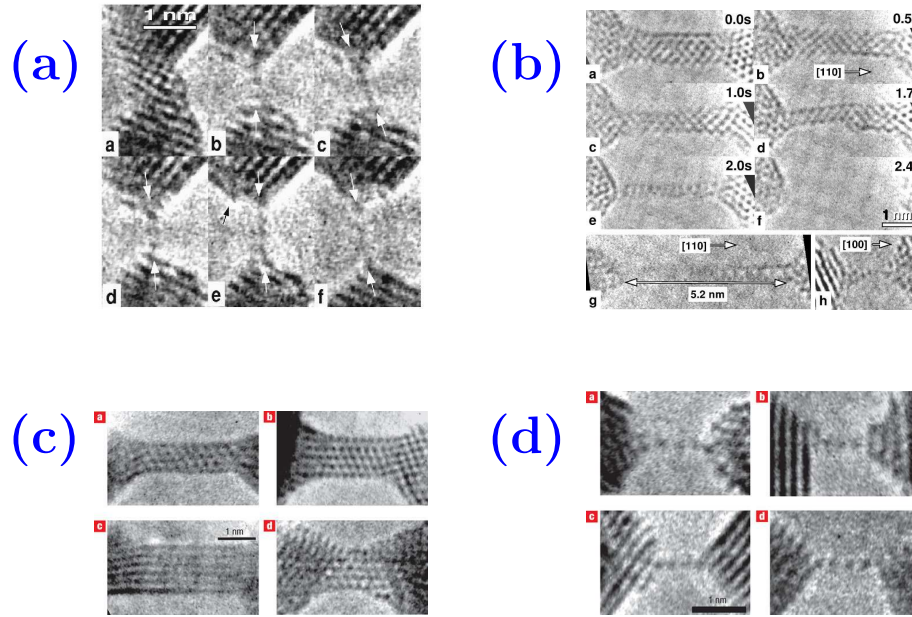


Figura 1.1: A figura mostra imagens de HRTEM de nanofios e cadeias de Au suspensas entre pontas metálicas [2] na letra (a), de Ag [4] na letra (b) e da liga Au-Ag [5] nas letras (c) e (d).

de primeiros princípios chamado SIESTA. A metodologia utilizada pelo SIESTA será discutida brevemente no segundo capítulo desta tese. O sistema de muitos corpos, no SIESTA, é tratado através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). A aproximação do pseudopotencial é utilizada para diminuir o custo computacional dos cálculos. As autofunções do sistema são obtidas através do método LCAO, onde as funções de onda são expandidas em uma base de pseudo-orbitais atômicos e os coeficientes da expansão são obtidos de maneira auto-consistente.

No terceiro capítulo estudamos fios lineares e em zigzag de Au, Ag, Pt, Pd, W, Mo, Ta e Nb. Para estes metais estudamos as consequências do efeito relativístico em estruturas de baixa coordenação em função da ocupação dos orbitais d que aumenta do início para o fim das séries $4d$ e $5d$. O efeito relativístico é mais intenso nos elementos $5d$ do que nos $4d$, graças ao maior número atômico Z dos $5d$, o que faz com que os elétrons próximos aos núcleos tenham velocidades relativísticas. Este efeito tem grande importância em estruturas de baixa coordenação para estes metais [6].

No quarto capítulo propomos uma nova estrutura que não tinha sido considerada na literatura para o Au e o Ag. Esta estrutura tem a densidade linear de átomos comparável com as de cadeias atômicas e fios zigzags estudados anteriormente, de 0,4 a 0,9 átomos/Å. Esta estrutura é a mais estável para o seu regime de densidade e é semi-condutora para o Au e para o Ag. Também estudamos a liga Au-Ag desta nova geometria, com concentração de 50% para cada um dos elementos. No caso da liga Au-Ag, estudamos quatro configurações diferentes para a nova geometria, sendo que todas elas também são semi-condutoras.

No quinto capítulo estudamos nanofios e nanotubos de Au e Ag. Estudamos nanofios com estruturas derivadas da rede fcc, hcp, estruturas estudadas previamente na literatura e uma nova estrutura por nós introduzida. Neste trabalho, comparamos a estabilidade destas estruturas em seus regimes de densidades lineares de átomos, com as densidades variando de 1,2 até 5,0 átomos/Å, além de estudarmos o papel do efeito relativístico na estabilidade destas estruturas no Au e no Ag. Propomos também uma deformação em nanotubos não quirais com índices $(2n, n)$ de Au, onde as paredes do nanotubo sofrem um facetamento, e mostramos que os nanotubos $(2n, n)$ são termicamente instáveis, deformando-se para a estrutura facetada mesmo em baixas temperaturas.

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

Nos trabalhos apresentados nesta tese, realizamos estudos de nanofios ultra-finos de Nb, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt e Au e nanofios da liga Au-Ag. Estes estudos são baseados em resultados de cálculos de estrutura eletrônica para diversas estruturas atômicas destes nanofios. Os cálculos foram realizados com a utilização de um código computacional chamado SIESTA. O SIESTA realiza cálculos de estrutura eletrônica por primeiros princípios utilizando a teoria do funcional da densidade, na formulação de Kohn-Sham. Nesta formulação, o problema de muitos corpos é substituído por um problema de partícula independente sob a ação de um potencial efetivo que simula a interação entre os elétrons. Resolvendo a equação de Kohn-Sham são obtidos os auto-estados e os auto-valores de Kohn-Sham, e através destes é possível obter a energia total e a densidade eletrônica do problema. A aproximação de Born-Oppenheimer nos permite fazer a separação entre os movimentos dos núcleos e dos elétrons, partindo do fato de que a massa dos núcleos é significativamente maior que massa dos elétrons. Desta forma na equação de Kohn-Sham, a interação entre os elétrons e os núcleos é substituída por um potencial externo e os núcleos são tratados no problema como pontos fixos, e suas posições caracterizam uma determinada estrutura atômica.

Para diminuir o custo computacional dos cálculos utilizamos a aproximação do pseudopotencial. Nesta aproximação, é feita a separação entre elétrons de valência e elétrons de caroço, sendo que somente os elétrons de caroço são utilizados nos cálculos. Essa aproximação pode ser utilizada graças ao fato dos elétrons de valência serem os principais responsáveis pelas ligações químicas, enquanto que os elétrons de caroço são mais localizados na região em torno dos núcleos, e contribuem pouco para as ligações. Na aproximação do pseudopotencial, a interação dos elétrons de valência com o núcleo e com os elétrons de caroço é substituída por um potencial efetivo, que é chamado de pseudopotencial. Este é construído obedecendo-se a um certo número de normas que serão discutidas mais adiante neste capítulo. O SIESTA expande as autofunções de Kohn-Sham em uma base de pseudo-orbitais atômicos localizados e os coeficientes da expansão são obtidos através da diagonalização da matriz secular, de maneira semelhante ao método *tight-binding*. Nas próximas seções deste capítulo discutiremos um pouco mais detalhadamente

a metodologia utilizada nos cálculos. Na próxima seção discutiremos a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.2 A Aproximação de Born-Oppenheimer

Para escrever a equação de Schrödinger de um material qualquer, é preciso levar em consideração que todos os elétrons e núcleos interagem entre si. Os elétrons se repelem, os núcleos se repelem, enquanto que elétrons e núcleos se atraem. Desta forma, a equação de Schrödinger para um sistema composto de N elétrons e M núcleos é escrita como:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde $\vec{r} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ são as coordenadas dos elétrons e $\vec{R} = (\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M)$ são as coordenadas dos núcleos. O operador hamiltoniano total não relativístico \hat{H} é escrito em unidades atômicas como:

$$\hat{H} = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{j=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_j - \vec{R}_A|} + \sum_{j=1}^N \sum_{l < j}^N \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_l|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B < A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.2)$$

onde M_A é a massa do núcleo A , e Z_A é a sua carga. Podemos reescrever o operador \hat{H} como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e + \hat{V}_N, \quad (2.3)$$

onde:

\hat{T}_N → energia cinética dos núcleos,

\hat{T}_e → energia cinética dos elétrons,

\hat{V}_{Ne} → termo da interação elétron-núcleo,

\hat{V}_e → termo de repulsão entre os elétrons

\hat{V}_N → termo da repulsão entre os núcleos.

A aproximação de Born-Oppenheimer 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. Nesta aproximação, consideramos a massa dos núcleos M_A como sendo muito grande em relação à massa dos elétrons ($M_A \rightarrow \infty$), e a energia cinética dos núcleos \hat{T}_N muito menor do que as dos outros termos da equação (2.3). Desta forma \hat{H} pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N + \hat{V}_e \rightarrow \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_N + \hat{V}_e = \hat{H}_T, \quad (2.4)$$

sendo que,

$$\hat{H}_T = \hat{H}_{ele} + \hat{V}_N \quad (2.5)$$

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_e. \quad (2.6)$$

O hamiltoniano eletrônico \hat{H}_{ele} pode ser diagonalizado para uma determinada posição dos núcleos \vec{R} , e neste caso, a energia eletrônica $\varepsilon_i(\vec{R})$ e os auto-estados eletrônicos $\phi_i(\vec{r}; \vec{R})$ dependem parametricamente das posições dos núcleos. A equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico é mostrada abaixo:

$$\hat{H}_{ele}\phi_i(\vec{r}; \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R})\phi_i(\vec{r}; \vec{R}) \quad (2.7)$$

A energia total é escrita como:

$$E_i(\vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.8)$$

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

Existem inúmeras metodologias para se tratar quanticamente o problema de muitos corpos. Neste trabalho, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT- *Density Functional Theory*), para tratar este problema, na realização dos nossos cálculos. Utilizamos a aproximação de Born-Oppenheimer nos cálculos de estrutura eletrônica com o DFT, onde as interações entre os elétrons e núcleos são substituídos por potenciais externos que dependem parametricamente das posições dos núcleos.

2.3.1 O gás de elétrons não-homogêneo

A Teoria do Funcional da Densidade foi desenvolvida por Hohenberg e Kohn [16] em 1964 e Kohn e Sham [17] em 1965. 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 do gás de elétrons no estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$. Mostra-se então que existe um funcional da densidade $F[n(\vec{r})]$, independente de $v(\vec{r})$, onde a expressão $E \equiv \int d\vec{r} v(\vec{r})n(\vec{r}) + F[n(\vec{r})]$ tem o seu valor mínimo para a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ correspondente ao estado fundamental do sistema. Esta teoria tem como base dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [16] que enunciaremos a seguir.

Teorema 1 *O potencial externo $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica $n(\vec{r})$.*

Um grupo de elétrons presos em uma grande caixa e se movendo sob a ação de um potencial externo $v(\vec{r})$ e da mútua repulsão Coulombiana tem um hamiltoniano da forma:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}, \quad (2.9)$$

onde \hat{T} é o termo relativo à energia cinética, \hat{U} é a energia da interação elétron-elétron e \hat{V} é a energia potencial.

A equação $\hat{H}_v | N, v \rangle = E_v | N, v \rangle$ fornece o estado fundamental $| N, v \rangle$ e a energia do estado fundamental E_v de um sistema sob a ação de um potencial $v(\vec{r})$. A densidade de elétrons pode ser escrita como $n(\vec{r}) = \langle N, v | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | N, v \rangle$. Na equação (2.9) o termo $\hat{V} = \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i)$ é relativo à energia potencial do potencial externo.

A prova do teorema que diz que o potencial externo $v(\vec{r})$ é um funcional único da densidade eletrônica será feita via redução ao absurdo. Para um hamiltoniano \hat{H}' com um potencial externo $v'(\vec{r})$, diferente de $v(\vec{r})$, com um estado fundamental $| N, v' \rangle$, vamos supor que $| N, v' \rangle$ gera a mesma densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que a densidade gerada por $| N, v \rangle$. Para o caso de estados não degenerados temos pelo teorema variacional:

$$\begin{aligned} E' &= \langle N, v' | \hat{H}' | N, v' \rangle < \langle N, v | \hat{H}' | N, v \rangle = \\ &= \langle N, v | \hat{H} + \hat{V}' - \hat{V} | N, v \rangle \end{aligned} \quad (2.10)$$

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.11)$$

da mesma forma:

$$\begin{aligned} E &= \langle N, v | \hat{H} | N, v \rangle < \langle N, v' | \hat{H} | N, v' \rangle = \\ &= \langle N, v' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | N, v' \rangle \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]n(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.13)$$

Somando-se (2.11) e (2.13), tem-se:

$$E + E' < E + E'. \quad (2.14)$$

Temos então uma inconsistência, pois assumimos que os dois potenciais $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$ geram a mesma densidade de cargas $n(\vec{r})$. Para que os dois potenciais gerem a mesma densidade de carga eles devem ser iguais a menos de uma constante aditiva e como consequência teremos $| N, v \rangle = | N, v' \rangle$. Sendo assim $| N, v \rangle$ é funcional único de $n(\vec{r})$. O hamiltoniano gerado pelo potencial $v(\vec{r})$ é um funcional único de $n(\vec{r})$.

Teorema 2 A energia do estado fundamental $E_0[n]$ é mínima para a densidade $n(\vec{r})$ exata.

$$E[n] = \langle N, v(\vec{r}) | \hat{H} | N, v(\vec{r}) \rangle. \quad (2.15)$$

Definimos:

$$F[n] \equiv \langle N, v(\vec{r}) | \hat{T} + \hat{U} | N, v(\vec{r}) \rangle. \quad (2.16)$$

Sendo o funcional $F[n]$ um funcional universal, válido para qualquer número de partícula em um potencial externo. Reescrevendo a equação (2.15), temos:

$$E_v[n] = \langle N, v | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | N, v \rangle \quad (2.17)$$

$$E_v[n] = \langle N, v | \hat{T} + \hat{U} | N, v \rangle + \langle N, v | \hat{V} | N, v \rangle \quad (2.18)$$

$$E_v[n] = F[n] + \langle N, v | \hat{V} | N, v \rangle \quad (2.19)$$

Vamos considerar que a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ gerada pelo estado $| N, v \rangle$ não corresponda à densidade eletrônica do estado fundamental n_0 que é gerada pelo estado fundamental $| \Psi_0 \rangle$. Temos então a energia do estado fundamental:

$$E[n_0] = F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.20)$$

Aplicando o teorema variacional, temos:

$$\langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \Psi_0 \rangle < \langle N, v | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | N, v \rangle \quad (2.21)$$

$$F[n_0] + \langle \Psi_0 | \hat{V} | \Psi_0 \rangle < F[n] + \langle N, v | \hat{V} | N, v \rangle \quad (2.22)$$

$$E[n_0] < E[n] \quad (2.23)$$

A energia do estado fundamental do sistema é dada pelo valor mínimo de energia do funcional $E[n]$, desta forma temos a demonstração do teorema. Este funcional terá seu valor mínimo quando a densidade eletrônica corresponder à densidade eletrônica do estado fundamental, com a densidade sujeita a restrição:

$$N[n] \equiv \int n(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde N é o número total de partículas.

A energia total pode ser escrita como $E[n] = F[n] + \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r}$. Separando do funcional $F[n]$ a energia devido às interações clássicas, o que se torna conveniente graças ao longo alcance destas interações, temos:

$$F[n] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n] \quad (2.25)$$

então a energia total pode ser escrita como:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + G[n] \quad (2.26)$$

onde:

$$G[n] = \int g_r[n]d\vec{r} \quad (2.27)$$

sendo que $g_r[n]$ também é um funcional de n .

2.3.2 Equações auto-consistentes incluindo efeitos de troca e correlação

Kohn e Sham transformaram o problema de N elétrons interagentes em um problema equivalente ao de N elétrons não interagentes sob a ação de um potencial efetivo. 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. Desta forma o problema de muitos corpos é substituído por uma equação de uma partícula que deve ser resolvida de maneira autoconsistente. A expressão (2.26) obtida por Hohenberg e Kohn representa a energia de um gás não homogêneo de elétrons interagentes em um potencial estático $v(\vec{r})$. A energia do funcional $E[n]$ terá um valor mínimo quando a densidade de carga corresponder à densidade de carga do estado fundamental. Porém o termo $G[n]$ na equação (2.26) permanece indefinido e para resolver este problema Kohn-Sham reescreveram a equação (2.26) como sendo a energia total de Hartree mais um funcional desconhecido chamado de funcional de troca e correlação ($E_{xc}[n]$). O funcional $G[n]$ passa a ser escrito como:

$$G[n] \equiv T_0[n] + E_{xc}[n] \quad (2.28)$$

sendo que $T_0[n]$ é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e $E_{xc}[n]$ contém a energia de troca e correlação de um sistema interagente com densidade $n(\vec{r})$ e também a correção da energia cinética. A forma exata do funcional $E_{xc}[n]$ não é conhecida

e para a realização de cálculos de estrutura eletrônica existem algumas aproximações para este funcional. Com o funcional $G[n]$ escrito como (2.28), o funcional de energia será escrito como:

$$E[n] = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_0[n] + E_{xc}[n] \quad (2.29)$$

Pelo teorema variacional, ao aplicarmos a derivada funcional $\frac{\delta E[n]}{\delta n} = 0$ no funcional de energia $E[n]$ com a condição de contorno $\int \delta n d\vec{r} = 0$, obtemos:

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \varphi(\vec{r}) + \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\vec{r})} + \mu_{xc}(n(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0 \quad (2.30)$$

com:

$$\varphi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.31)$$

e

$$\mu_{xc}(n) = \frac{d(n\epsilon_{xc}(n))}{dn} \quad (2.32)$$

Podemos obter a solução da equação (2.30) com φ e μ_{xc} dados respectivamente por (2.31) e (2.32) resolvendo a equação de Schrödinger para uma partícula:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + [\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r}))] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (2.33)$$

onde a densidade eletrônica é escrita como:

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.34)$$

sendo N o número de elétrons.

O potencial $[\varphi(\vec{r}) + \mu_{xc}(n(\vec{r}))]$ obtido na equação (2.33) é conhecido como o potencial efetivo de Kohn-Sham. Este potencial depende da densidade eletrônica $n(\vec{r})$ que por sua vez depende do mesmo potencial. Desta forma as equações (2.31), (2.32), (2.33) e (2.34) devem ser resolvidas de maneira auto-consistente. Parte-se de uma função inicial para a densidade $n(\vec{r})$ e com esta densidade obtém-se $\varphi(\vec{r})$ através da equação (2.31) e μ_{xc} através da equação (2.32). Substituindo as funções $\varphi(\vec{r})$ e μ_{xc} , obtidas da densidade $n(\vec{r})$,

na equação de Schrödinger (2.33) obtém-se os auto-estados $\psi_i(\vec{r})$. Substituindo os auto-estados $\psi_i(\vec{r})$ em (2.34) tem-se uma nova densidade $n(\vec{r})$. O processo é então repetido utilizando a nova densidade eletrônica $n(\vec{r})$ e assim sucessivamente até que se obtenha a convergência requerida. A energia total é escrita como:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + \int n(\vec{r})[\epsilon_{xc}(n(\vec{r})) - \mu_{xc}(n(\vec{r}))] d\vec{r} \quad (2.35)$$

Uma das aproximações para o funcional de troca e correlação é a aproximação da densidade local (LDA). Pela aproximação da densidade local o funcional de troca e correlação ϵ_{xc} para uma densidade $n(\vec{r})$ no ponto \vec{r} , é considerada como sendo a energia de troca e correlação por elétron do gás homogêneo, ϵ_{xc}^{hom} , com a mesma densidade do gás não homogêneo. Para uma densidade $n(\vec{r})$ que varia de forma suficientemente lenta, a energia de troca e correlação pode ser escrita como:

$$E_{xc}[n] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^h(n(\vec{r})) d\vec{r} \quad (2.36)$$

onde a energia de troca e correlação $\epsilon_{xc}^h(n)$ é igual à energia de troca e correlação por elétron de um gás homogêneo de elétrons com a densidade $n(\vec{r})$.

2.3.3 A aproximação do gradiente generalizado

Existem outras formas de se escrever a energia de Troca e Correlação além da aproximação da densidade local (LDA). Para uma densidade eletrônica que seja bastante não uniforme, a aproximação da densidade local pode não ser uma boa aproximação. Em sistemas reais a densidade eletrônica é em geral não uniforme. Uma outra aproximação 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. O funcional é então escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[n] = \int f(n(\vec{r}), |\vec{\nabla}n(\vec{r})|) d^3r \quad (2.37)$$

2.4 O Pseudopotencial

2.4.1 Introdução

A aproximação do pseudopotencial tem como objetivo diminuir o custo computacional do cálculo de estrutura eletrônica dos materiais. Nos sólidos os elétrons de valência são responsáveis pela quase totalidade das ligações químicas. Sendo assim a maior parte das propriedades físicas dos sólidos dependem muito mais diretamente dos elétrons de valência do que dos elétrons do caroço. Na aproximação do pseudopotencial os elétrons do caroço são desprezados e um pseudopotencial é utilizado para substituir a interação dos elétrons de valência com o núcleo e com os elétrons do caroço.

Segundo o teorema de Bloch, as funções de onda eletrônicas podem ser expandidas em uma base discreta de ondas planas. Mas um número muito grande de ondas planas são necessárias para expandir os orbitais de caroço fortemente ligados e para descrever as rápidas oscilações da função de onda dos elétrons de valência na região de caroço. 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 restam ainda as rápidas oscilações dos elétrons de valência na região do caroço. Estas oscilações servem para manter a ortogonalidade entre as funções de onda dos elétrons de caroço e de valência, respeitando desta forma o princípio de exclusão de Pauli. Na aproximação do pseudopotencial, o pseudopotencial é construído de forma a gerar uma pseudofunção de onda suave acabando assim 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 ions e dos elétrons de caroço não sejam perdidas. Como resultado, temos então um potencial efetivo e uma pseudofunção de onda no lugar de um potencial iônico e das autofunções dos elétrons de caroço e de valência.

2.4.2 O método OPW

O Método de Ondas Planas Ortogonalizadas (OPW) foi desenvolvido por Herring [18] em 1940. No método OPW é feita a distinção entre elétrons de valência e elétrons do caroço. Os elétrons do caroço são bem localizados nos sítios da rede enquanto os elétrons de valência podem ser encontrados com maior probabilidade nas regiões intersticiais. Expandir as funções de onda cristalinas em ondas planas satisfaz automaticamente as condições de contorno na superfície da célula unitária. Porém para descrever os nós radiais da função de onda de valência na região de caroço é necessário um grande número de ondas planas na expansão o que torna o cálculo de estrutura eletrônica custoso. Para

conseguir reproduzir as rápidas oscilações da função de onda de valência na região de caroço, Herring optou por substituir as ondas planas na expansão das funções de onda de valência por ondas planas ortogonalizadas $\phi_{\vec{k}}$ aos estados de caroço $\psi_{\vec{k}}^c$. Assumindo a função de onda do caroço conhecida, a onda plana ortogonalizada é escrita como:

$$\phi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \sum_c b_c \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (2.38)$$

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

$$\int \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) \phi_{\vec{k}}(\vec{r}) d\vec{r} = 0 \quad (2.39)$$

encontramos a constante b_c que é escrita como:

$$b_c = - \int \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}) e^{i\vec{r}\cdot\vec{k}} d\vec{r}. \quad (2.40)$$

Construída desta forma, a OPW $\phi_{\vec{k}}$ é ortogonal às funções de onda de caroço além de oscilar rapidamente dentro da região caroço, isto graças ao segundo termo do lado direito da equação (2.38). Como a onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ e a função de onda de caroço $\psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r})$ satisfazem a condição de contorno de Bloch para o vetor de onda \vec{k} , também a OPW satisfaz esta condição. Pode-se então escrever as funções de onda de valência com uma combinação linear de OPWs.

$$\psi_{\vec{k}}^v = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} \phi_{\vec{k}+\vec{K}} \quad (2.41)$$

Com este procedimento tem-se a desvantagem da perda da simetria esférica do problema quando se ortogonaliza as ondas planas com as funções de caroço. Tornam-se complicados os termos de ortogonalização que aparecem na equação secular fazendo com que seja trabalhoso o cálculo e difícil a interpretação física destes termos. Phillips e Kleinman [19] propuseram em 1959 o método do pseudopotencial, com o qual é possível obter os mesmos autovalores do método OPW de uma maneira mais simples. Escrevendo a função de onda como uma combinação de OPWs, como em (2.38), a função $\phi_{\vec{k}}^v$ é escrita como sendo a parte desta expansão relativa às ondas planas:

$$\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} \quad (2.42)$$

Substituindo a equação (2.38) na equação (2.41), obtemos:

$$\psi_{\vec{k}}^v = \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}+\vec{K}}^{c*}(\vec{r}') \left[\sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}'} \right] d\vec{r}' \right) \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (2.43)$$

Agora substituindo $\sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}}$ por $\phi_{\vec{k}}^v(\vec{r})$, obtemos:

$$\psi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) = \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}) - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*}(\vec{r}') \phi_{\vec{k}}^v(\vec{r}') d\vec{r}' \right) \psi_{\vec{k}}^c(\vec{r}) \quad (2.44)$$

Seja $H\psi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \psi_{\vec{k}}^v$ a equação de Schrödinger para os elétrons de valência e $H\psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c$ a equação de Schrödinger para os elétrons de caroço. Aplicando a equação de Schrödinger para os elétrons de valência na função de onda de valência (2.44), temos:

$$H\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right) H\psi_{\vec{k}}^c = \varepsilon_{\vec{k}}^v \left(\phi_{\vec{k}}^v - \sum_c \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v \right) \psi_{\vec{k}}^c \right) \quad (2.45)$$

Substituindo $H\psi_{\vec{k}}^c$ por $\varepsilon_{\vec{k}}^c \psi_{\vec{k}}^c$ na equação (2.45) e rearranjando os termos, obtemos:

$$(H + V^R)\phi_{\vec{k}}^v = \varepsilon_{\vec{k}}^v \phi_{\vec{k}}^v \quad (2.46)$$

sendo que o operador V^R é escrito como:

$$V^R = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left(\int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right) \psi_{\vec{k}}^c / \phi_{\vec{k}}^v \quad (2.47)$$

No lugar do hamiltoniano original $H=T+U$ do problema, onde T é a energia cinética e U o potencial periódico real, temos um novo hamiltoniano $H=T+V^{pseudo}$ com um potencial efetivo escrito como $V^{pseudo} = U + V^R$. No lugar da função de onda original $\psi_{\vec{k}}^v$ temos uma pseudofunção de onda $\phi_{\vec{k}}^v$. Porém os autovalores da equação de Schrödinger com o pseudopotencial e com a pseudofunção nos lugares do potencial real e da função de onda original são os mesmos da equação de Schrödinger original do problema. A expectativa de que a pseudofunção de onda é uma função suave é sugerida pelo fato de que apesar do termo relativo à energia do potencial periódico ser negativo:

$$(\phi_{\vec{k}}^v, U\phi_{\vec{k}}^v) = \int \psi^*(\vec{r}) U(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.48)$$

quando calculamos o valor médio de V^R em relação a função $\phi_{\vec{k}}^v$ obtemos um termo positivo:

$$(\phi_{\vec{k}}^v, V^R \phi_{\vec{k}}^v) = \sum_c (\varepsilon_{\vec{k}}^v - \varepsilon_{\vec{k}}^c) \left| \int \psi_{\vec{k}}^{c*} \phi_{\vec{k}}^v d\vec{r}' \right|. \quad (2.49)$$

Este termo é positivo pois as energias dos estados de caroço estão abaixo das energias do estado de valência. Somando-se os potenciais U e V^R obtém-se um cancelamento parcial do potencial efetivo o que sugere um potencial mais fraco e como resultado uma função de onda mais suave. Somando U e V^R obtemos um potencial atrativo porém mais suave.

2.4.3 Pseudopotencial não singular com pseudofunção de onda suave

Hamann, Schlüter e Chiang [20] propuseram, em 1979, um pseudopotencial que gera autofunções que não contêm nós e cujos autovalores são iguais aos das autofunções reais em uma dada configuração atômica escolhida. O potencial atômico real enxergado pelos elétrons de valência é multiplicado por uma função de corte suave de curto alcance que remove a singularidade do potencial e o seu forte caráter atrativo. A função de corte parametrizada é ajustada de forma que a pseudofunção de onda, gerada pelo pseudopotencial, não contenha singularidades e seja igual à 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 no mesmo intervalo.

A derivada em relação à energia da derivada do logaritmo da função real e da Pseudofunção de onda são iguais para $r = r_c$. Desta forma pretendia-se uma maior transferibilidade do pseudopotencial em relação aos variados ambientes químicos, onde a densidade eletrônica é tratada como um objeto físico real. Esta propriedade das pseudofunções garante também que as propriedades de espalhamento dos ions de caroço sejam reproduzidas com o mínimo de erro. Como a pseudofunção de onda está normalizada em relação à função de onda real, para r maior que r_c , o teorema de Gauss nos garante que o potencial eletrostático produzido fora do raio r_c é igual para as distribuições de carga da função de onda real e da pseudofunção. 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 [21], em 1980, observando que Hamann construiu um pseudopotencial impondo certas condições na pseudofunção de onda, propôs modificar diretamente função de onda de valência, ao invés de modificar o potencial iônico. A função de onda real é substituída, dentro da região do raio de caroço, por uma função definida como:

$$F(r) = rR(r) = r^{l+1}f(r) \quad (2.50)$$

Onde $R(r)$ é a pseudofunção de onda radial e l é o momento angular. A função $f(r)$ é uma função suave e não singular podendo ser uma função polinomial ou exponencial. Para obter a pseudofunção de onda, Kerker sugeriu as seguintes condições:

(i) Para uma configuração atômica escolhida os autovalores das pseudofunções de onda ε_l^{PP} são os mesmos das funções de onda reais ε_l^{AE} .

$$\varepsilon_l^{AE} = \varepsilon_l^{PP} \quad (2.51)$$

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

$$R_l^{PP}(r) = R_l^{AE}(r) \quad \text{para} \quad r > r_c \quad (2.52)$$

(iii) As derivadas radiais primeira e segunda de $F(r)$ são iguais às derivadas radiais primeira e segunda da função de onda atômica real em r_c .

Obedecendo esta condição a pseudofunção de onda encontra a função de onda real em r_c de maneira contínua e derivável. O pseudopotencial blindado $V_{scr,l}^{PP}(r)$ é obtido da pseudofunção de onda $R_l^{PP}(r)$ invertendo a equação de Schrödinger:

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \varepsilon_l - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2r R_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r R_l^{PP}(r)]. \quad (2.53)$$

Quando a condição (iii) é obedecida, ou seja, a pseudofunção de onda é contínua e derivável até segunda ordem em todo o espaço, a equação (2.53) garante um pseudopotencial contínuo em todo espaço.

(iv) A integral de $r = 0$ até $r = r_c$ da densidade de carga gerada pela pseudofunção de onda é igual à integral da densidade de carga real no mesmo intervalo.

$$\int_0^{r_c} |R_l^{PP}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_l^{AE}(r)|^2 r^2 dr \quad (2.54)$$

Com esta condição a pseudofunção de onda é apropriadamente normalizada. Pelo teorema de Gauss os potenciais eletrostáticos produzidos pelas distribuições de carga da função de onda real e da pseudofunção de onda são iguais para $r > r_c$. Da condição (iv) obtém-se que: a derivada em relação à energia da derivada radial do logaritmo da pseudofunção de onda é igual à que se obtém da função de onda real. A carga total dentro da esfera de raio r_c se relaciona com a derivada em relação à energia da derivada radial do logaritmo de R em $r = r_c$ da seguinte forma:

$$-\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln R(r, \varepsilon) \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_l, r=r_c, l} = \frac{1}{r_{c,l}^2 R^2(r_{c,l}, \varepsilon_l)} \int_0^{r_c} R^2(r, \varepsilon_l) r^2 dr \quad (2.55)$$

Esta condição garante que as propriedades de espalhamento da função de onda real sejam reproduzidas com o menor erro possível pela pseudofunção de onda. Com isto temos uma boa transferabilidade do pseudopotencial para os vários ambientes químicos. O pseudopotencial é obtido da pseudofunção de onda invertendo a equação radial de Schrödinger, como mostra a equação (2.53). A pseudofunção de onda é igual à função de onda real para $r > r_c$ e ambas têm os mesmos autovalores.

2.4.4 A descrição do átomo isolado

Para obter a função de onda que descreve todos os elétrons do átomo, a partir da qual são construídos as pseudofunções atômicas e o pseudopotencial, é utilizada a teoria do funcional da densidade. Neste caso a equação de Kohn-Sham passa a ser escrita como:

$$\begin{aligned} [T + V_{KS}(\vec{r})]\psi_i(\vec{r}) &= \epsilon_i\psi_i(\vec{r}), \\ V_{KS}(\vec{r}) &= \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} + V_{ext}(\vec{r}), \\ n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^{ocup} |\psi_i(\vec{r})|^2, \end{aligned} \quad (2.56)$$

onde T é o termo da energia cinética, V_{KS} é o potencial de Kohn-Sham para o átomo em questão e $V_{ext}(\vec{r}) = -Z/r$ é o potencial nuclear que na equação 2.57 entra como um potencial externo. Esta equação deve ser resolvida de maneira auto-consistente.

Efeitos relativísticos são muito importantes em elementos pesados, nestes, o número Z elevado faz com que os elétrons mais próximos do núcleo atinjam velocidades relativísticas. Para descrever com acuidade as funções de onda destes elementos, é usada a formulação de Dirac para a energia cinética. Desta forma a equação de Schrödinger é substituída pelo par de equações acopladas [22] que descrevem as funções de onda menor ($G_i(r)$) e maior ($F_i(r)$). Na forma radial estas equações são escritas como:

$$\begin{aligned} \frac{dF_i(r)}{dr} - \frac{\kappa}{r}F_i(r) + \alpha[\epsilon_i - V_{KS}(r)]G_i(r) &= 0 \\ \frac{dG_i(r)}{dr} + \frac{\kappa}{r}G_i(r) - \alpha[\frac{2}{\alpha^2} + \epsilon_i - V_{KS}(r)]F_i(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2.57)$$

Estas equações foram utilizadas unidades atômicas, onde $\hbar = m = e = 1$ e $c = \alpha^{-1} = 137,04$, sendo que κ é um número quântico diferente de 0:

$$\kappa = \begin{cases} l, & \text{para } j = l - \frac{1}{2} \\ -(l + 1), & \text{para } j = l + \frac{1}{2} \end{cases} \quad (2.58)$$

A densidade de cargas é obtida da soma dos componentes relativos às funções $G_i(r)$ e $F_i(r)$:

$$n(r) = \sum_{i=1}^{ocup} [|G_i(r)|^2 + |F_i(r)|^2] \quad (2.59)$$

Para potenciais de um elétron, que é o caso dos potenciais de Kohn-Sham, a equação de Dirac inclui todos os efeitos relativísticos e ainda fornece o *splitting* devido ao acoplamento spin-órbita.

Resolvendo a equação de Dirac para uma determinada configuração de referência κ , são obtidos os auto-valores para as funções radiais de um elétron $G_i(r)$ e $F_i(r)$. No caso dos elétrons de valência, as equações de Dirac (2.58) podem ser substituídas, fora da região de caroço, por uma equação similar à de Schrödinger [23, 24] para a componente da função de onda maior $G_\kappa(r)$:

$$\left\{ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\kappa(\kappa + 1)}{2r^2} + V^\kappa(r) \right\} G_\kappa(r) = \varepsilon G_\kappa(r), \quad (2.60)$$

onde κ é dado na equação (2.58).

A equação (2.60) pode ser utilizada para gerar as funções a partir das quais serão construídas os pseudopotenciais pelo fato da componente menor da função de onda, $F_\kappa(r)$, está fortemente misturada com a componente $G_\kappa(r)$ somente nos caroços dos átomos pesados. A construção do pseudopotencial é realizada independentemente para cada momento (lj).

Em um cálculo não relativístico, a função onda atômica real e os seus autovalores podem ser obtidos, utilizando a teoria do funcional da densidade com a aproximação da blindagem esférica, em um cálculo atômico com todos os elétrons. Neste caso a equação de Kohn-Sham passa a ser escrita como:

$$\left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V[\rho; r] \right\} rR_{nl}(r) = \varepsilon_{nl} rR_{nl}(r), \quad (2.61)$$

onde o potencial auto-consistente de um elétron $V[\rho; r]$ é escrito como:

$$V[\rho; r] = \frac{-Z}{r} + V_H[\rho; r] + V_{xc}(\rho(r)). \quad (2.62)$$

Nas equações (2.61) e (2.62), $\rho(r)$ é o somatório das densidades eletrônicas sobre estados ocupados da autofunção $R_{nl}(r)$, $V_H[\rho; r]$ é o potencial de Hartree de interação coulombiana entre os elétrons e $V_{xc}(\rho(r))$ é o potencial de troca e correlação.

2.4.5 A construção do pseudopotencial

Construiremos as pseudofunções de onda obedecendo às quatro condições estabelecidas anteriormente (i)-(iv). Existem diversas maneiras de se construir um pseudopotencial obedecendo estas quatro condições. Aproveitando esta liberdade, Troullier e Martins [25]

sugeriram uma pseudofunção de onda sem nós que gera um pseudopotencial suave. Para que a pseudofunção de onda não contenha nós o pseudopotencial não pode conter singularidades fora da origem e para evitar uma singularidade na origem do pseudopotencial, a pseudofunção de onda deve se comportar como r^l próximo da origem.

O pseudopotencial reproduz com bastante fidedignidade o cálculo envolvendo todos os elétrons na configuração em que foi gerado. Porém, como se quer uma boa transferabilidade do pseudopotencial entre os vários ambientes químicos, remove-se a blindagem eletrônica devido aos elétrons de valência e é gerado apenas o pseudopotencial iônico. Desta forma, pode-se usar este pseudopotencial em um procedimento auto-consistente para determinar a blindagem eletrônica em outros ambientes químicos. Para gerar o pseudopotencial iônico $V_{ion,l}^{PP}(r)$ remove-se do pseudopotencial blindado $V_{scr,l}^{PP}(r)$ o potencial de Hartree $V_H^{PP}(r)$ e o potencial de troca e correlação $V_{xc}^{PP}(r)$ obtidos da pseudofunção de onda de valência:

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - \int \frac{\rho_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{xc}(\rho_v). \quad (2.63)$$

Quando as densidades eletrônicas de caroço e de valência têm uma superposição grande, pode se tornar necessário uma correção no potencial de troca e correlação. Esta correção é conhecida como *core-correction* e é escrita como:

$$V_{ion,l}^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - \int \frac{\rho_v(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - v_{xc}(\rho_v + \rho_c). \quad (2.64)$$

Gerando o pseudopotencial iônico como em (2.63) ou (2.64), tem-se como consequência que cada componente do momento angular da pseudofunção de onda enxerga um potencial diferente. O operador pseudopotencial possui um termo local e um termo não local:

$$\hat{V}_{ion}^{PP}(r) = V_{ion,local}^{PP}(r) + \sum_l V_{nonlocal,l}(r) \hat{P}_l, \quad (2.65)$$

sendo o primeiro termo à direita o termo local e o segundo termo à direita o termo não local:

$$V_{nonlocal,l}(r) = V_{ion,l}^{PP}(r) - V_{ion,local}^{PP}(r). \quad (2.66)$$

Este é o termo do pseudopotencial para o momento angular l , sendo que o operador \hat{P}_l projeta a função de onda com a componente l do momento angular no termo não local do pseudopotencial. Para diminuir o custo computacional dos cálculos com o

pseudopotencial, o termo $V_{nonlocal,l}(r)$ da equação (2.66) é transformado segundo um procedimento sugerido Kleinman e Bylander [26]:

$$V_{nonlocal,l}^{KB}(r) = \frac{|V_{nonlocal,l}(r)\Phi_l^{PP,0}(r)\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{nonlocal,l}(r)|\rangle|}{\langle\Phi_l^{PP,0}(r)|V_{nonlocal,l}(r)|\Phi_l^{PP,0}(r)\rangle}. \quad (2.67)$$

onde $V_{nonlocal,l}(r)$ é o potencial da equação (2.66) e $\Phi_l^{PP,0}(r)$ é a pseudofunção de onda obtida com o pseudopotencial, incluindo o termo com o momento angular da pseudofunção de onda.

Para uma rápida convergência do cálculo de estrutura eletrônica é necessário que o pseudopotencial seja suave. Com um pseudopotencial suave o número de ondas planas necessárias para obter determinada convergência é menor. Entretanto o número de ondas planas utilizadas no cálculo não pode ser indefinidamente pequeno, as dimensões atômicas impõem um limite inferior no tamanho da expansão em ondas planas para a obtenção de resultados precisos. Sendo assim um pseudopotencial não pode fazer com que a expansão em ondas planas seja arbitrariamente pequena. Com o intuito de fornecer um pseudopotencial suave, Troullier e Martins [25] partiram da pseudofunção de onda proposta por Kerker:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & se \ r \geq r_{cl} \\ r^l e^{p(r)} & se \ r \leq r_{cl} \end{cases} \quad (2.68)$$

Troullier e Martins sugeriram aumentar a ordem do polinômio $p(r)$ sugerido por Kerker adicionando novos coeficientes ao polinômio. Este polinômio é escrito como:

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (2.69)$$

Para encontrar os valores dos coeficientes de $p(r)$ foram sugeridas as quatro condições propostas por Kerker e a continuidade das quatro primeiras derivadas radiais da pseudofunção de onda em r_c . Além destas condições, foi proposta uma nova condição onde a curvatura do pseudopotencial blindado na origem é igual a 0:

$$V_{scr,l}''(0) = (0) \quad (2.70)$$

2.5 SIESTA

2.5.1 Introdução

Para a realização dos cálculos de estrutura eletrônica contidos neste trabalho foi utilizado um programa de cálculo computacional por primeiros princípios chamado SIESTA. A

metodologia utilizada pelo SIESTA pode ser vista nos trabalhos [28] [29]. Esta metodologia será discutida resumidamente neste capítulo. O SIESTA é um programa que realiza cálculos auto-consistentes utilizando a teoria do funcional da densidade, que é tratada na terceira seção deste capítulo. O SIESTA permite tanto o uso da aproximação da densidade local (LDA) quanto o uso da aproximação do gradiente generalizado (GGA) para descrever o funcional de troca e correlação. O SIESTA utiliza a versão da aproximação do gradiente generalizado (GGA) contida no trabalho [27] devido a Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE). Para diminuir o custo computacional dos cálculos o programa utiliza pseudopotenciais de norma conservada que eliminam dos cálculos os elétrons de caroço e que geram funções de valência suaves. Os pseudopotenciais são transformados segundo o procedimento proposto por Kleinman e Bylander para aumentar a eficiência dos cálculos. O programa também permite a realização de correções de caroço (core-correction) para o pseudopotencial. As funções de onda de valência são expandidas em uma base flexível de orbitais atômicos levemente excitados (LCAO). O problema de encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham torna-se semelhante ao método *tight-binding*. Diagonalizando a matriz *tight-binding*, encontra-se os coeficientes da expansão das autofunções de valência na base LCAO.

2.5.2 A equação de Kohn-Sham

A equação de Schrödinger com o hamiltoniano de Kohn-Sham $H^{KS}\psi_i = \varepsilon_i\psi_i$ pode ser resolvida de maneira autoconsistente. O hamiltoniano de Kohn-Sham é gerado partir de uma densidade eletrônica inicial convenientemente escolhida. Resolvendo a equação, para esta densidade de partida, são obtidas as autofunções ψ_i e os autovalores ε_i . Uma nova densidade eletrônica é obtida das autofunções ψ_i através do somatório $\rho(\vec{r}) = \sum_i^{\text{ocup}} |\psi_i(\vec{r})|^2$ sobre os estados ocupados. Com esta nova densidade eletrônica é gerado um novo hamiltoniano de Kohn-Sham. Com este hamiltoniano são obtidas novas autofunções, e com estas uma nova densidade eletrônica e com esta um novo hamiltoniano. Este processo auto-consistente pode ser repetido quantas vezes necessárias até que a convergência requerida na densidade eletrônica seja atingida. Na metodologia utilizada pelo SIESTA a equação de Kohn-Sham com a aproximação do pseudopotencial não local é escrita como:

$$H^{KS} = \frac{p^2}{2m} + \sum_I [V_I^{local}(\vec{r}) + V_I^{nl}] + V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}), \quad (2.71)$$

onde I é o índice dos átomos. $V^H(\vec{r})$ é o potencial de Hartree e $V^{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação.

$$V^H(\vec{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.72)$$

A parte não local do pseudopotencial, V_I^{nl} , quando transformada pelos projetores de Kleinman-Bylander $\phi_{I lm}^{KB}$ é escrita como:

$$V_I^{nl} = \sum_{lm} | \phi_{I lm}^{KB} \rangle \epsilon_{I lm}^{KB} \langle \phi_{I lm}^{KB} |, \quad (2.73)$$

onde lm são números quânticos do momento angular. Os projetores de Kleinman-Bylander, $\phi_{I lm}^{KB}$ e $\epsilon_{I lm}^{KB}$, são escritos como:

$$\phi_{I lm}^{KB} = [V_{Il}(r) - V_l^{local}(r)] \psi_{I lm}(r), \quad (2.74)$$

$$\epsilon_{I lm}^{KB} = \langle \psi_{I lm} | V_{Il} - V_l^{local} | \psi_{I lm} \rangle, \quad (2.75)$$

sendo que os pseudo-orbitais atômicos $\psi_{I lm}(r)$ são as soluções da equação de Schrödinger radial com o os potenciais $V_{Il}(r)$ sem nenhum raio de corte. Para um raio maior que o raio de caroço r_c a diferença $V_{Il} - V_l^{local}$ é igual a 0. Como consequência, $\phi_{I lm}^{KB}$ também é 0 para um raio maior que r_c .

A densidade eletrônica dos átomos neutros $\rho^{atom}(\vec{r})$ é escrita como sendo a somatória, sobre todos os átomos, das densidades eletrônicas dos átomos isolados $\rho_I^{atom}(\vec{r}-\vec{r}_I)$ com a valência preenchida corretamente:

$$\rho^{atom}(\vec{r}) = \sum_I \rho_I^{atom}(\vec{r}-\vec{r}_I) \quad (2.76)$$

A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, obtida das autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham, pode ser escrita como a soma $\rho(\vec{r}) = \rho^{atom}(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r})$. Escrevendo a densidade eletrônica desta forma podemos decompor o termo de Hartree em dois. O primeiro termo V_{atom}^H criado pela densidade $\rho^{atom}(\vec{r})$ e o segundo termo $\delta V^H(\vec{r})$ criado pela densidade $\delta\rho(\vec{r})$. O potencial local $V_I^{local}(\vec{r})$ é um termo de longo alcance enquanto o potencial não local V_I^{nl} é um termo de curto alcance. Quando se soma o potencial V_{atom}^H com o potencial local $V_I^{local}(\vec{r})$ o resultado é um potencial de curto alcance $V_I^{na}(\vec{r})$. Este potencial é chamado de potencial do átomo neutro:

$$V_I^{na}(\vec{r}) = V_I^{local}(\vec{r}) + e^2 \int \frac{\rho_I^{atom}(\vec{r}'-\vec{r}_I)}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.77)$$

A atração exercida pelo caroço, representada pelo potencial local, é cancelada pela repulsão coulombiana da densidade eletrônica de valência dos átomos neutros para um raio maior que r_c . Substituindo o termo de Hartree pela soma $V_{atom}^H + \delta V^H(\vec{r})$ e em seguida substituindo $V_I^{local}(\vec{r}) + V_{atom}^H$ por $V_I^{na}(\vec{r})$ na equação (2.71) obtemos o hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H^{KS} = \frac{p^2}{2m} + \sum_I V_I^{nl} + \sum_I V_I^{na}(\vec{r}) + \delta V^H(\vec{r}) + V^{xc}(\vec{r}). \quad (2.78)$$

As autofunções da equação de Schrödinger $H^{KS} |\psi_i\rangle = \varepsilon_i |\psi_i\rangle$ com o hamiltoniano de Kohn-Sham (2.78) são expandidas em uma base de pseudo-orbitais atômicos levemente excitados (LCAO):

$$|\psi_i\rangle = \sum_{\mu} c_{i\mu} |\phi_{\mu}\rangle, \quad (2.79)$$

$$c_{i\mu} = \langle \phi_{\mu} | \psi_i \rangle. \quad (2.80)$$

A matriz densidade é escrita como:

$$\rho_{\mu\nu} = \sum_i \omega_i c_{i\mu} c_{i\nu} \quad (2.81)$$

A densidade eletrônica é obtida através da equação abaixo:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \quad (2.82)$$

Os termos da superposição entre os orbitais, da energia cinética, do potencial do átomo neutro e da parte não local do pseudopotencial são independentes da densidade de carga $\rho(\vec{r})$. Como estes termos não dependem da densidade eletrônica eles só precisam ser calculados uma única vez durante todo o cálculo auto-consistente. Os elementos de matriz da superposição entre os orbitais e da energia cinética são escritos como uma soma de integrais de dois centros [$S_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle$ e $\langle \phi_{\mu} | \frac{p^2}{2m} | \phi_{\nu} \rangle$]. Os elementos de matriz do potencial do átomo neutro e da parte não local do pseudopotencial são escritos como uma soma de integrais de três centros [$\langle \phi_{\mu} | V_I^{na}(\vec{r}) | \phi_{\nu} \rangle$ e $\langle \phi_{\mu} | V_I^{nl} | \phi_{\nu} \rangle$]. Seguindo o procedimento de Sankey e Niklewski [30] estas integrais são calculadas segundo as posições dos íons e os resultados são guardados em tabelas para serem utilizados nos cálculos.

O potencial de Hartree $\delta V^H(\vec{r})$ e o potencial de troca e correlação $V^{xc}(\vec{r})$ dependem da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Consequentemente elementos de matriz relativos a estes potenciais [$\langle \phi_{\mu} | \delta V^H(\vec{r}) | \phi_{\nu} \rangle$ e $\langle \phi_{\mu} | V^{xc}(\vec{r}) | \phi_{\nu} \rangle$] também dependem da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Para obter os valores destas integrais, as densidades eletrônicas $\rho(\vec{r})$, $\rho^{atom}(\vec{r})$ e $\delta\rho(\vec{r})$ são calculadas em pontos de uma rede regular no espaço real. Com os valores obtidos para estas densidades é possível calcular os elementos de matriz de $\delta V^H(\vec{r})$ e $V^{xc}(\vec{r})$. Assumindo a supercélula como condição de contorno, a equação de Poisson do potencial de Hartree pode ser resolvida por uma transformada de Fourier (FFT).

2.5.3 A base de pseudo-orbitais atômicos

As auto-funções do hamiltoniano de Kohn-Sham são expandidas em uma base de pseudo-orbitais atômicos levemente excitados [30]. Sendo assim, o problema de encontrar as

autofunções deste hamiltoniano torna-se matematicamente semelhante ao método *tight-binding*. Para encontrar os autovalores e os autovetores do problema a matriz *tight-binding* deve ser diagonalizada. Os pseudo-orbitais atômicos são os orbitais de valência do átomo neutro no estado fundamental obtidos através da aproximação do pseudopotencial. Para um átomo localizado em um determinado sítio, os pseudo-orbitais deste átomo possuem valores muito pequenos a longas distâncias deste sítio. Sendo assim, os elementos de matriz da interação entre sítios distantes têm valores muito pequenos.

Pseudo-orbitais atômicos com valores diferentes de zero para longas distâncias de seu sítio atômico interagem com muitos vizinhos. Isto faz com que muitos termos da matriz *tight-binding* sejam diferentes de zero o que torna o cálculo dispendioso. Simplesmente desprezar no cálculo os elementos de matriz correspondentes às interações 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 para um raio maior que um raio de corte r_c os pseudo-orbitais atômicos são iguais a zero. Esta condição tem como efeito físico misturar levemente os estados do átomo dentro raio de corte r_c deixando-os levemente excitados. Desde que o raio de corte r_c seja 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.

2.5.4 Energia total

Definida a célula unitária do sistema periódico a ser calculado e definidos os átomos da base e as suas posições, o próximo passo para realizar o cálculo autoconsistente é gerar a densidade eletrônica inicial ρ_0 do problema. A densidade eletrônica inicial é escrita como sendo a soma das densidades eletrônicas dos átomos isolados. Esta densidade é utilizada para gerar o hamiltoniano de Kohn-Sham. Temos então a equação de Schrödinger com o hamiltoniano de Kohn-Sham:

$$H^{KS} | \psi_i \rangle = \varepsilon_i | \psi_i \rangle \quad (2.83)$$

A função de onda ψ_i é então expandida em uma base de pseudo-orbitais atômicos (LCAO) (2.80). Fazendo isto o problema se torna semelhante ao método *tight-binding*. Para encontrar as autofunções do hamiltoniano de Kohn-Sham deve-se resolver a equação secular:

$$\det | h - \varepsilon S | = 0 \quad (2.84)$$

onde os elementos de matriz do hamiltoniano e do *overlap* são escritos como:

$$h_{\mu,\nu}^{II'} = \langle \phi_{\mu}(\vec{r}-\vec{r}_I) | H^{KS} | \phi_{\nu}(\vec{r}-\vec{r}_{I'}) \rangle \quad (2.85)$$

$$S_{\mu,\nu}^{II'} = \langle \phi_{\mu}(\vec{r}-\vec{r}_I) | \phi_{\nu}(\vec{r}-\vec{r}_{I'}) \rangle \quad (2.86)$$

Após a diagonalização da matriz *tight-binding* são obtidas as autofunções e os autovalores do hamiltoniano de Kohn-Sham. Porém estas autofunções não são necessariamente a solução do problema que está sendo estudado. A solução do problema é obtida de maneira auto-consistente. As autofunções obtidas da diagonalização da matriz *tight-binding* são utilizadas para gerar uma nova densidade eletrônica. Com esta nova densidade eletrônica é criado um novo hamiltoniano de Kohn-Sham. Com este novo hamiltoniano são obtidas novas autofunções e o processo é repetido até que seja obtida a convergência requerida na energia total. Sendo assim a energia total deve ser calculada a cada passo no cálculo auto-consistente. A energia total de Kohn-Sham é escrita como:

$$E^{total} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \int V^H(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int (\epsilon^{xc}(\vec{r}) V^{xc}(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.87)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{II'} \frac{e^2 Z_I Z_{I'}}{|\vec{r}_I - \vec{r}_{I'}|},$$

sendo Z_I a carga de valência do pseudo-átomo e $\epsilon^{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ a densidade de energia de troca e correlação. Assumindo que os raios de caroço não se sobrepõem o último termo à direita da equação (2.92) é reescrito como:

$$\frac{1}{2} \sum_{II'} \frac{e^2 Z_I Z_{I'}}{|\vec{r}_I - \vec{r}_{I'}|} = \frac{1}{2} \sum_{II'} \int V_I^{local}(\vec{r}) \rho_{I'}^{local}(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_I U_I^{local}, \quad (2.88)$$

onde:

$$U_I^{local} = \int V_I^{local}(r) \rho_I^{local}(r) 4\pi r^2 dr. \quad (2.89)$$

Foi definido que a densidade eletrônica local do pseudopotencial ρ_I^{local} produz o potencial eletrostático:

$$\rho_I^{local}(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi e} \nabla^2 V_I^{local}(\vec{r}). \quad (2.90)$$

Lembrando que $\rho^{na} = \rho^{local} + \rho^{atom}$ a energia total (3.17) pode ser reescrita como:

$$E^{total} = \sum_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu} (T_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{nl}) + \frac{1}{2} \sum_{II'} \int V_I^{na}(\vec{r}) \rho_{I'}^{na}(\vec{r}) d\vec{r} - \sum_I U_I^{local} \quad (2.91)$$

$$+ \int V^{na}(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \delta V^H(\vec{r}) \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int \epsilon^{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r},$$

2.5.5 Relaxações estruturais

O SIESTA realiza relaxações estruturais onde as posições dos átomos da base sofrem pequenas modificações, a cada passo da relaxação, até que seja obtida uma geometria em que a força resultante atuando em cada átomo seja menor que um valor pre-estabelecido. Para obter as forças que atuam nos átomos da base é utilizado o teorema de Hellman-Feynman onde a força atuando na átomo na posição \vec{R}_I é a derivada da energia total com respeito a \vec{R}_I .

$$\vec{F}_I = -\frac{\partial E_{total}}{\partial \vec{R}_I} \quad (2.92)$$

O SIESTA permite relaxações estruturais dos átomos da base e também permite a relaxação dos vetores da rede de Bravais, permitindo amplas mudanças estruturais durante a relaxação.

Capítulo 3

Efeito relativístico em nanofios metálicos

3.1 Introdução

A formação de fios metálicos constituídos por cadeias de átomos enfileirados foi sugerida pela primeira vez através de simulações de dinâmica molecular [31, 32]. Em 1998 Ohnishi *et al.* [1] observaram, utilizando microscopia de transmissão de elétrons (TEM), cadeias de átomos de ouro suspensas entre duas pontas metálicas. Neste capítulo apresentamos resultados de cálculos de primeiros princípios para nanofios metálicos formados por cadeias atômicas unidimensionais, em geometrias lineares e em zigzag. O objetivo é estabelecer a tendência, ao longo das séries 4d e 5d dos metais de transição, do papel desempenhado pelos efeitos relativísticos na estabilidade relativa de estruturas de nanofios ultrafinos desses metais, estruturas estas que diferem por seus números de coordenação (ou simplesmente coordenação, que é dada, para cada átomo de uma dada estrutura, pelo seu número de primeiros vizinhos). Nesse estudo, foram realizados cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica, utilizando-se o código SIESTA, para metais da série 4d (Nb,Mo,Pd,Ag) e da série 5d (Ta,W,Pt,Au) da tabela periódica.

3.1.1 Revisão de resultados experimentais na literatura

Em 2001, Rodrigues e Ugarte [2] observaram nanojunções de ouro utilizando a técnica de microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução (HRTEM). Neste trabalho um feixe de elétrons incide sobre um filme fino de ouro. Esta irradiação de elétrons produz buracos no filme e estes buracos aumentam de tamanho à medida em que o feixe de elétrons é irradiado. Na região entre dois buracos próximos, uma ponte nanométrica é formada quando os dois buracos estão a ponto de se encontrar. Quando esta ponte é observada a intensidade do feixe de elétrons é diminuída para a gravação da imagem. A ponte nanométrica continua se afilando até se transformar em uma cadeia de átomos ligando duas pontas metálicas. Por fim, a cadeia de átomos suspensa entre as duas pontas acaba por romper-se. Na filmagem foi observada a formação de uma cadeia com no máximo três átomos suspensos entre as duas pontas metálicas. Os comprimentos das

ligações entre os átomos suspensos eram de 3,0Å a 3,6Å. Utilizando a mesma técnica experimental, Rodrigues *et al.* [4] também observaram a formação de cadeias de átomos de prata suspensas entre pontas metálicas.

Por sua vez, Ruitenbeek *et al.* [6], utilizando o método *mechanically controllable break junctions* (MCBJ), observaram a formação de cadeias de átomos metálicos suspensas entre duas superfícies resultantes de uma fratura. No método MCBJ, uma fratura é criada em um fio fino de um material metálico com 99,98% de pureza. O fio é torcido ao redor da fratura, inclinando-se um de seus lados, até que a fratura tome todo o diâmetro do fio e seja rompido o contato entre as duas superfícies fraturadas. Em seguida, as duas superfícies expostas pela fratura são novamente unidas de forma a reestabelecer o contato entre elas. O contato é então relaxado até o seu rompimento. Na Ref. [6] observou-se a formação de cadeias de átomos suspensas entre os contatos para o irídio, a platina e o ouro, e a formação de cadeias não foi observada para o ródio, o paládio e a prata. Para explicar esta diferença de comportamento entre nanofios dos metais 5d (Ir, Pt, Au) e os metais 4d (Rh, Pd, Ag), os autores sugerem relacionar os resultados observados com a fenomenologia de superfícies destes metais, onde as ligações entre os átomos são influenciadas pela combinação entre efeitos relativísticos e a reduzida dimensionalidade. Essa combinação se manifesta nas reconstruções de superfície que ocorrem nos metais 5d e não nos metais 4d. Essa diferença de comportamento entre as ligações dos metais 4d e 5d em baixa coordenação (associada à dimensionalidade reduzida do sistema) é causada por efeitos relativísticos, que são mais intensos nos metais 5d, e que promovem elétrons das bandas *d* para as bandas *s*, conforme discutimos em detalhe a seguir.

Para metais do meio das séries 4d e 5d da tabela periódica também foram reportados trabalhos experimentais onde nanocontatos metálicos foram estudados. Nanocontatos de nióbio foram estudados utilizando o método MCBJ [33, 9], onde foi observada a formação de contatos entre duas junções com apenas um átomo de diâmetro. Os autores [9] concluíram que o contato entre as duas junções de Nb seria formado por um dímero do metal suspenso entre as duas pontas metálicas. Resultados de experimentos MCBJ também foram reportados para W, Mo e Ta [34, 10]. Na Ref. [35] foi reportada a síntese de uma cadeia atômica de Mo dentro de um nanotubo de carbono de parede dupla. Neste trabalho, os autores sugerem que a síntese de uma cadeia atômica dentro de um nanotubo de carbono é uma maneira eficiente de se isolar e estabilizar estas cadeias para seu estudo posterior, já que a proteção do nanotubo evita a oxidação das mesmas.

3.1.2 Revisão de resultados teóricos na literatura

Resumimos aqui as conclusões de dois trabalhos cujos principais resultados se relacionam diretamente aos nossos, que apresentamos nas próximas seções. Bahn e Jacobsen [36]

realizaram simulações de dinâmica molecular para tentar observar a formação de cadeias de átomos de Au, Pt, Pd, Ag, Ni e Cu, suspensas entre pontas metálicas. Para estudar a formação destas cadeias, foi inicialmente gerado um contato de 498 átomos de Au entre duas faces planas e paralelas entre si. A configuração atômica deste contato era a mesma de uma rede FCC. O contato então era esticado até se arrebentar, sendo em seguida reatado e esticado novamente. Este processo foi repetido até que fosse obtida uma cadeia de átomos enfileirados no lugar do contato. Este procedimento foi repetido para o Pt, Pd, Ag, Ni e Cu. No caso do ouro foi observada a formação da cadeia de átomos em 5 tentativas, para 35 configurações iniciais diferentes. O Pt formou a cadeia de átomos em 4 casos para 36 configurações iniciais diferentes. O Pd, Ag, Ni e Cu não formaram a cadeia de átomos. Portanto, a Au e Pt mostraram uma tendência à formação de cadeias monoatômicas, que não foi observada para o Pd, Ag, Ni e Cu. Para explicar esta diferença de comportamento, os autores compararam a força necessária para romper o fio com a força necessária para romper uma ligação do bulk, para cada um dos metais. O resultado obtido foi que a razão entre a força necessária para romper o fio e a força necessária para romper uma ligação do bulk é maior para o ouro e a platina do que para os demais metais.

Outro trabalho relevante é o de Ribeiro e Cohen [37] que, através de cálculos de primeiros princípios, obtiveram dois mínimos na curva da energia em função do comprimento por átomo, para fios zigzag de ouro e apenas um mínimo na curva de fios zigzag de prata e paládio. Eles também observaram, no caso do ouro, que a estrutura mais estável era a do fio zigzag de coordenação 4, e a menos estável era a do fio zigzag de coordenação 2. Para a prata e o paládio a única estrutura estável obtida para o fio zigzag foi a de coordenação 4, como em nossos cálculos que apresentamos a seguir. Em seu trabalho, Ribeiro e Cohen utilizaram a aproximação do pseudopotencial e a aproximação LDA para o funcional de troca e correlação.

3.1.3 O efeito relativístico e a ordem de ligação

Tanto trabalhos teóricos quanto experimentais observam diferenças no comportamento em baixa coordenação entre os metais nobres no final da série 4d e os do final da série 5d. Os metais 5d mostram uma maior tendência de estabilizarem estruturas de baixa coordenação do que os metais 4d, apesar de trabalhos experimentais também reportarem a observância de cadeias atômicas para a prata [4]. Nossos resultados reforçam essa tendência, pois mostram a existência de mínimos de energia de coordenação 2 para os fios zigzag dos metais 5d (Pt,Au), que não são estáveis para os metais 4d (Pd,Ag).

Para explicar as consequências do efeito relativístico em ligações de baixa coordenação, sujeitas a efeitos de superfície, a Ref. [6] sugere uma explicação qualitativa: como os elétrons 1s e 2p estão localizados muito próximos aos núcleos, eles sofrem com mais

intensidade o forte potencial atrativo nuclear. Com isso, sua velocidade atinge valores altos, de modo que a dilatação relativística da massa

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} , \quad (3.1)$$

leva à contração do raio de Bohr efetivo

$$a_0 = (4\pi\epsilon_0)(\hbar/Zme^2) \quad (3.2)$$

desses elétrons. Com a contração dos orbitais $1s$ e $2p$, as camadas s e p mais altas também sofrem uma contração, pois devem permanecer ortogonais, respectivamente, aos orbitais $1s$ e $2p$, além de experimentarem o efeito relativístico diretamente, porém em menor grau. Isso leva à redução da energia dos orbitais s e p . Essa contração tem também o efeito de aumentar a blindagem do núcleo pelos elétrons s e p mais internos, o que leva a uma expansão, e conseqüentemente a um aumento de energia, dos orbitais d e f [38]. No caso de elementos mais pesados, como os metais da série $5d$ da tabela periódica, o efeito relativístico é bastante intenso, variando aproximadamente com Z^2 em uma mesma coluna da tabela periódica, se tornado da mesma ordem dos efeitos de camada (“shell effects”) nos metais $5d$. O efeito se manifesta muito expressivamente no ouro, sendo um dos fatores principais que levam à riquíssima química desse elemento [38]. Segundo Takeuchi *et al.* [39] a contração do orbital s mais externo diminui a sua energia, o que favorece a sua ocupação em detrimento dos orbitais d .

Os metais $4d$ e $5d$ do fim de série têm um número de elétrons por átomo muito próximo da ocupação máxima de seus orbitais d de valência. Desta forma, para estes metais as bandas d ligantes estão completamente preenchidas, e as bandas d antiligantes estão quase ou totalmente preenchidas. O efeito relativístico provoca uma redução da energia do orbital de valência s em relação à energia dos orbitais d . Nos metais do fim de série há, portanto, uma diminuição da ocupação da parte antiligante dos orbitais d , que são transferidos ao orbital s , o que aumenta a ordem de ligação, tornando mais fortes as ligações covalentes associadas às bandas d . Com isso, os orbitais d tendem a comprimir as ligações. A banda s , por sua vez, é bastante deslocalizada, tendo um comportamento próximo de um gás de Fermi. Com o aumento de sua ocupação, essa banda exerce uma pressão de Fermi no sentido oposto, ou seja, de expandir a rede.

Quando a coordenação do átomo é baixa, e existe uma região de vácuo para onde a nuvem eletrônica possa se expandir, como em superfícies e nanofios, o gás de elétrons s se expande para o vácuo, o que alivia a pressão de Fermi, e torna energeticamente favorável a contração da rede promovida pela banda d . Assim, quando se expande para o vácuo, a nuvem eletrônica s “rouba” elétrons da parte antiligante dos orbitais d , fortalecendo estas

ligações. No caso das cadeias de átomos, este efeito é ainda mais pronunciado, pois existe em volta delas uma grande região de vácuo aonde a nuvem eletrônica pode se expandir. Desta forma, o efeito relativístico em baixa coordenação deve ser ainda mais pronunciado nos fios do que em uma superfície. Nos metais do fim da série o efeito relativístico tende a favorecer energeticamente estruturas de baixa coordenação. Como este efeito é mais forte nos metais 5d do que nos metais 4d, isto explica a maior tendência dos metais 5d como ouro e platina de estabilizarem cadeias atômicas de baixa coordenação.

O conceito de ordem de ligação, que se aplica à ligações covalentes direcionais, será importante na discussão que se seguirá neste capítulo sobre o papel do efeito relativístico nos fios dos metais 4d e 5d. Para ilustrar o conceito de maneira simples, vamos discutir o caso de uma molécula diatômica de hidrogênio (H_2), com átomos nos sítios A e B , como mostrado na figura. A equação de auto-valores do Hamiltoniano, em um modelo simples de orbitais atômicos (*tight-binding*), é escrita:

$$\begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix}, \quad (3.3)$$

onde os termos relativos às energias *on-site* são $H_{AA} = \langle \phi_A | H | \phi_A \rangle$ e $H_{BB} = \langle \phi_B | H | \phi_B \rangle$, e ϕ_A e ϕ_B são os orbitais atômicos localizados nos átomos A e B mostrados na figura. Como o operador H é hermitiano os termos *on-site* são reais e como ϕ_A e ϕ_B descrevem o mesmo orbital do hidrogênio, centrado nos sítios A e B respectivamente, segue que $H_{AA} = H_{BB} = E_0$. Os termos relativos às integrais de *hopping* são $H_{BA} = \langle \phi_A | H | \phi_B \rangle$ e $H_{AB} = \langle \phi_B | H | \phi_A \rangle$, sendo que $H_{BA} = H_{AB}$ uma vez que os orbitais são reais.

Resolvendo-se a equação secular $\det | H - \lambda I | = 0$, são obtidos os dois autovalores E_l e E_a dos estados ligantes e antiligantes, respectivamente:

$$\begin{aligned} E^l &= E_0 - |H_{AB}|, \\ E^a &= E_0 + |H_{AB}|. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Os auto-vetores são dados por:

$$\begin{aligned} c_A^l &= c_B^l = \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow |\psi^l\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle), \\ c_A^a &= -c_B^a = \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow |\psi^a\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_A\rangle - |\phi_B\rangle) \end{aligned} \quad (3.5)$$

Multiplicando-se a equação (3.3), à esquerda, pelo vetor linha $(c_A^* \ c_B^*)$, obtemos:

$$(c_A^* \ c_B^*) \begin{pmatrix} H_{AA} & H_{AB} \\ H_{BA} & H_{BB} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = (c_A^* c_A + c_B^* c_B) E \quad (3.6)$$

Utilizando-se a condição de normalização $(c_A^*c_A + c_B^*c_B) = 1$, a equação (3.6) é escrita

$$\begin{aligned} E^l &= c_A^l c_A^{l*} H_{AA} + c_B^l c_B^{l*} H_{BB} + \{c_A^l c_B^{l*} H_{BA} + c_B^l c_A^{l*} H_{AB}\} \\ &= E_0 + \{c_A^l c_B^{l*} + c_B^l c_A^{l*}\} H_{AB} = E_0 - |H_{AB}|. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Para o estado antiligante obtemos

$$\begin{aligned} E^a &= c_A^a c_A^{a*} H_{AA} + c_B^a c_B^{a*} H_{BB} + \{c_A^a c_B^{a*} H_{BA} + c_B^a c_A^{a*} H_{AB}\} \\ &= E_0 + \{c_A^a c_B^{a*} + c_B^a c_A^{a*}\} H_{AB} = E_0 + |H_{AB}|. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Nas equações (3.7) e (3.8) os valores $c_A c_A^*$ e $c_B c_B^*$ correspondem às probabilidades de se encontrar os elétrons nos sítios A e B , respectivamente. Desta forma, os dois primeiros termos do lado direito dessas equações correspondem às energias relativas à presença do elétron no sítio A , no primeiro termo, e no sítio B no segundo termo. A contribuição da energia de ligação ao autovalor E vem dos termos entre chaves. O fator

$$OL = \frac{1}{2} (c_A c_B^* + c_B c_A^*) \quad (3.9)$$

é chamado de ordem de ligação parcial, sendo que a ordem de ligação propriamente dita é o resultado da soma destas ordens de ligação parciais de todos os estados ocupados. A energia de ligação é o dobro da ordem de ligação multiplicada pela integral de *hopping* H_{AB} . Observamos que

$$OL^l = \frac{1}{2} (c_A^l c_B^{l*} + c_B^l c_A^{l*}) = \frac{1}{2}; \quad OL^a = \frac{1}{2} (c_A^a c_B^{a*} + c_B^a c_A^{a*}) = -\frac{1}{2}. \quad (3.10)$$

No caso da molécula de H_2 , se temos somente um elétron ocupando o estado ligante (ou seja, na molécula de H_2^+), a ordem de ligação total é igual a $OL^l = 1/2$. Com 2 elétrons (H_2 neutra) o estado ligante fica completamente preenchido e a ordem de ligação neste caso é $2OL^l = 1$. Com 3 elétrons (H_2^-), a parte ligante fica completamente preenchida e a parte antiligante fica parcialmente preenchida, resultando em uma ordem de ligação dada por $2OL^l + OL^a = 1/2$. Com 4 elétrons (H_2^{2-}), ambos os estados ligante e antiligante ficam completamente preenchidos e a ordem de ligação é igual a $2OL^l + 2OL^a = 0$.

A figura (3.1) mostra, ilustrativamente, o comportamento da ordem de ligação na molécula de H_2 , em função do número de elétrons na molécula. A soma dos autovalores ligantes e antiligantes deve ser igual ao traço da matriz do Hamiltoniano, $H_{AA} + H_{BB}$. De fato, ao somarmos as equações (3.7) e (3.8), os termos relativos às energias de ligação se cancelam. Desse modo, quando ambos os estados ligantes e antiligantes estão completamente preen-

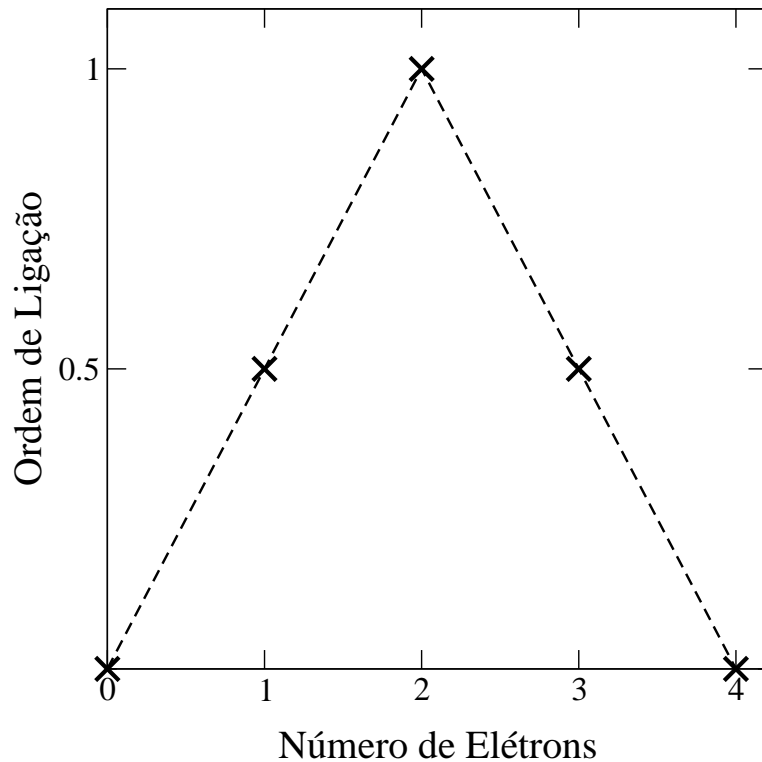


Figura 3.1: Gráfico da ordem de ligação na molécula de H_2 em função do número de elétrons na molécula.

chidos ou completamente vazios, a ordem de ligação é nula, e a ligação entre os dois átomos de hidrogênio deixa de ser energeticamente vantajosa. Nestes dois casos extremos não há formação de ligação. A energia de ligação entre os dois átomos é maximizada quando o estado ligante está completamente cheio e o estado antiligante está completamente vazio. Desta forma, à medida em que se caminha na direção de se diminuir a ocupação do estado ligante, ou de se aumentar a ocupação do estado antiligante, a energia de ligação diminui.

Nos metais de transição, as bandas dominadas pelos elétrons s possuem grande dispersão, se assemelhando à bandas de elétrons livres, enquanto as bandas dominadas pelos orbitais d são muito menos dispersivas. A ocupação das bandas d depende do número de elétrons de valência, que aumenta à medida em que se caminha para a direita em uma dada linha da tabela periódica. No início e no final das séries $4d$ e $5d$, quando as bandas d estão quase completamente cheias ou quase completamente vazias, a energia de ligação é dada basicamente pelos elétrons s . Essa banda s de valência, como já dito, tem propriedades semelhantes às de um gás de Fermi. Já os orbitais d , mais localizados, formam ligações direcionais que são bem descritas pelo conceito de ordem de ligação, discutido acima. Para estes metais a ordem de ligação é maximizada quando se tem 5 elétrons por átomo nos orbitais d . Nas séries $4d$ e $5d$, os elementos que possuem esta configuração eletrônica no átomo isolado são, respectivamente, o molibidênio ($4d^5 5s^1$) e o rênio ($5d^5 6s^2$).

3.1.4 A Inversão do efeito relativístico em metais 4d e 5d: uma hipótese

Tendo em vista o comportamento da ordem de ligação em função da ocupação das bandas d em estruturas condensadas dos metais de transição, a seguinte pergunta se coloca: qual seria a tendência favorecida pelo efeito relativístico nos metais de transição do meio da série (MTMS)? Nestes metais os orbitais ligantes d estão completa ou quase completamente preenchidos, e os antiligantes vazios, e o impacto, sobre as estruturas de baixa coordenação, do efeito relativístico, que tende a promover parte dos elétrons da camada d para a banda s , deve ser distinto do caso dos metais de fim de série. Em princípio, nos MTMS, esse efeito deve favorecer uma desocupação parcial das bandas d ligantes. Como a energia de ligação é máxima quando a ordem de ligação é máxima, nestes metais o efeito relativístico levaria, portanto, a um enfraquecimento das ligações covalentes. Que efeito teria esse enfraquecimento das ligações d em estruturas de baixa coordenação? As bandas d têm um caráter mais covalente do que as bandas s , o que favorece ligações direcionais que estabilizam estruturas com menor coordenação. A nossa suposição é de que o efeito relativístico nos MTMS tende a desfavorecer estruturas de baixa coordenação, contrariamente ao que acontece com os metais do fim da série.

Portanto, o papel do efeito relativístico, na estabilidade relativa de estruturas com diferentes coordenações atômicas, deve sofrer uma inversão quando caminhamos ao longo das séries 4d e 5d dos metais de transição. Na próxima seção, essa hipótese é investigada através de cálculos de primeiros princípios para diversos sistemas, desde tridimensionais como o “bulk”, até estruturas bidimensionais (folhas infinitas) e unidimensionais (nanofios).

3.2 Resultados:

3.2.1 Sistemas modelo (bulk, plano, fio linear)

Para testar a hipótese aventada na seção anterior, realizamos cálculos de estrutura eletrônica para alguns MTMS e para alguns metais de transição do fim da série, aos quais daremos a alcunha de metais nobres (MN). Os MTMS escolhidos foram o Nb e o Mo da série 4d e o Ta e o W da série 5d. Os MN estudados foram o Pd e o Ag da série 4d e o Pt e o Au da série 5d. Utilizamos como sistemas modelos o bulk, o plano bidimensional de átomos, em uma rede triangular, e nanofios com estrutura linear e em zigzag. Para estes sistemas, realizamos cálculos de estrutura eletrônica com pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos. O objetivo é tentar identificar a combinação de efeitos relativísticos e de coordenação atômica nestes metais.

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando supercélulas, que são repetições periódicas de uma célula unitária em todas as direções dos vetores que a geram. As células unitárias dos nanofios se repetem infinitamente na direção dos mesmos, com uma camada de vácuo de 25 Å nas direções perpendiculares ao fio. Desta forma foram gerados infinitos fios paralelos entre si com uma separação de pelo menos 25 Å entre os mesmos. Esta separação garante que não existe interação entre os fios e suas imagens periódicas. Os planos estudados são formados por uma rede bidimensional de átomos com a estrutura do plano [111] da rede FCC. No caso do plano, a repetição da célula unitária gera infinitos planos paralelos entre si, separados por camadas de vácuo de 25 Å na direção perpendicular aos planos. Os bulks dos MTMS têm a estrutura da rede BCC e os bulks dos MN têm a estrutura da rede FCC. Os cálculos dos bulks, dos planos e dos nanofios foram realizados com um átomo na célula unitária, incluindo a polarização de spin. Estas estruturas foram relaxadas estruturalmente para que as distâncias de ligação de menor energia fossem obtidas.

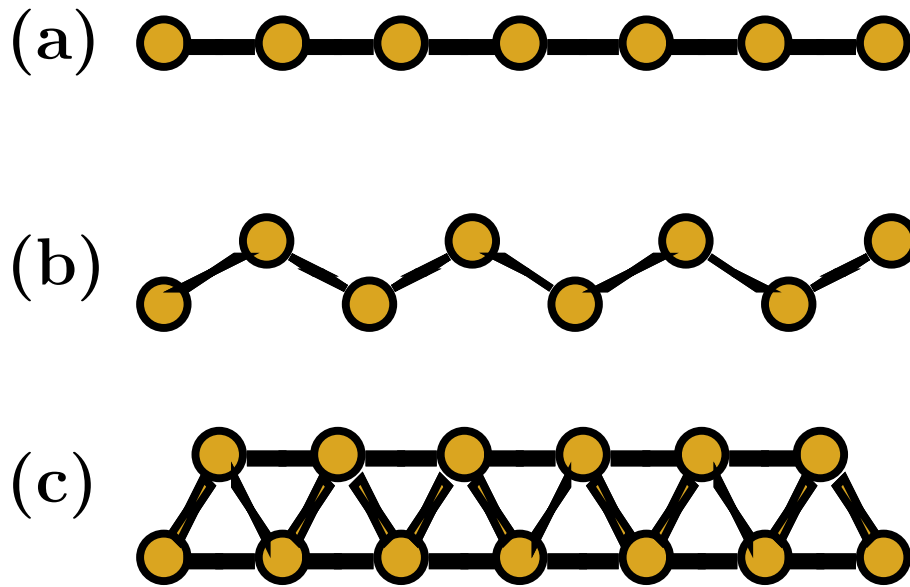


Figura 3.2: A figura mostra as estruturas dos fios metálicos utilizados nos cálculos: (a) o fio linear (FL); (b) o fio zigzag planar com a coordenação igual a 2 (PZ2); e (c) com a coordenação igual a 4 (PZ4).

As estruturas dos nanofios linear e em zigzag são mostradas na figura (3.2). Na figura (3.2)(a) temos o fio linear, em (b) é mostrada a estrutura do fio zigzag de coordenação 2 (PZ2) e na letra (c) é mostrada a estrutura do fio zigzag de coordenação 4 (PZ4). Os cálculos dos fios zigzags foram feitos com 2 átomos na célula unitária. Escolhemos como vetores da célula unitária

$$\vec{a}_1 = L\hat{x}; \quad (L = 25\text{Å}),$$

$$\begin{aligned}\vec{a}_2 &= L\hat{y}; \\ \vec{a}_3 &= a\hat{z}\end{aligned}\tag{3.11}$$

onde a é o comprimento da célula unitária na direção do fio. Dividindo-se o comprimento da célula unitária na direção do fio pelo número de átomos que a mesma contém, N , temos o comprimento por átomo do fio:

$$l_{at} = \frac{a}{N} .\tag{3.12}$$

Para os fios zigzags e lineares, foram geradas curvas da energia em função de l_{at} . Para cada valor de l_{at} os cálculos foram realizados com a célula unitária fixa.

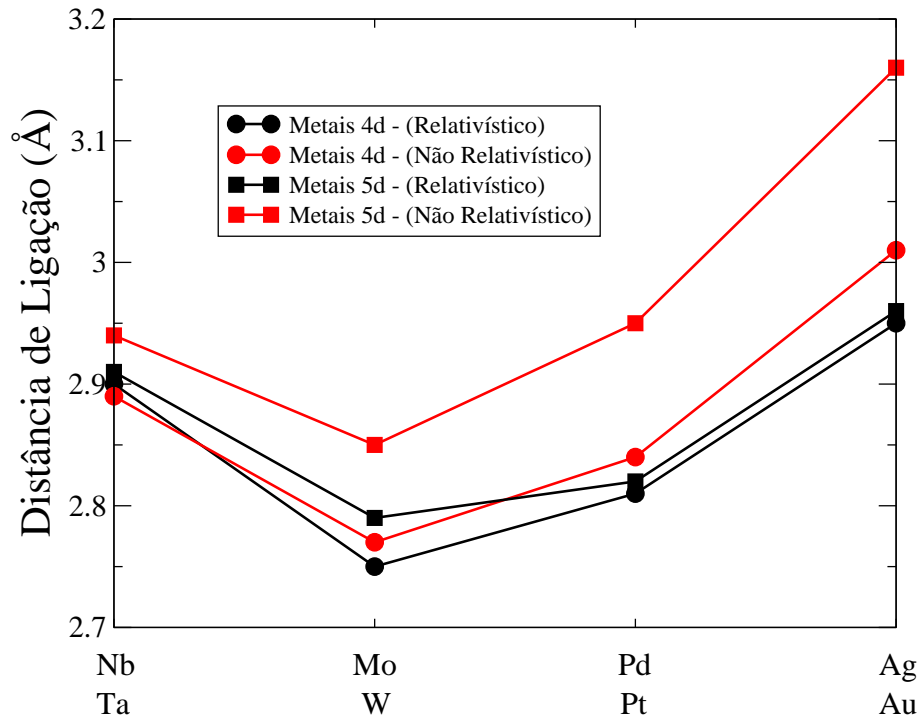


Figura 3.3: Gráfico das distâncias de ligação (Å) dos bulk dos metais bcc: Nb, Mo, Ta, W e dos metais fcc: Pd, Ag, Pt Au calculadas pelo SIESTA. As distâncias foram calculadas com a utilização de um pseudopotencial relativístico e de um pseudopotencial não relativístico.

A figura 3.3 mostra um gráfico das distâncias de ligação, calculadas por primeiros princípios, dos bulks dos 8 metais estudados: (bcc=Nb,Mo,Ta,W) e (fcc=Pd,Ag,Pt,Au). Estas distâncias foram calculadas com a utilização de pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos. Os parâmetros de rede obtidos pelos cálculos são cerca de 1%-2% maiores que os valores experimentais para todos os metais, com exceção para o ouro onde o valor calculado foi cerca de 3% maior que o experimental. Pelo gráfico da figura (3.3) podemos

observar que as diferenças nos valores das distâncias de ligação entre um metal 4d e um 5d pertencentes à mesma coluna na tabela periódica são menores quando são utilizados pseudopotenciais relativísticos. O efeito relativístico tende a aproximar as distâncias de ligação dos metais 5d com as dos metais 4d da mesma coluna. No bulk, onde os átomos estão ligados a um grande número de primeiros vizinhos (bcc=8, fcc=12) o efeito relativístico tende a contrair as ligações para os 8 metais. Como esperado, devido à forte dependência do efeito com o número atômico Z , estas contrações nas distâncias de ligação são mais pronunciadas em um metal 5d qualquer do que no metal 4d da sua respectiva coluna.

A tabela 3.1 mostra, para os fios lineares, os planos e os bulks dos 8 metais estudados, os valores percentuais da diferença δ_{d_o} entre a distância de ligação calculada com um pseudopotencial não relativístico (d_o^{NR}) e a calculada com um pseudopotencial relativístico (d_o^R), relativa ao valor da distância calculada com um pseudopotencial relativístico (d_o^R): $\Delta_{d_o} = (d_o^{NR} - d_o^R)/d_o^R$. Desta forma os valores positivos (negativos) na tabela 3.1 correspondem a uma contração (expansão) nas distâncias de ligação causada pelo efeito relativístico. Pela tabela podemos observar que os valores δ_{d_o} são positivos para os bulks dos 8 metais e diminuem de valor à medida que se caminha da direita para a esquerda na tabela periódica. Portanto, quanto menor é a ocupação dos orbitais d no átomo em questão menor é a contração na distância de ligação do bulk com o efeito relativístico.

Tabela 3.1: Na tabela abaixo são mostrados para os fios lineares, planos atômicos e bulks dos 8 metais 4d e 5d estudados a contração percentual na distância de ligação (Δ_{d_o}) devida ao efeito relativístico. Os valores percentuais foram obtidos subtraindo o valor da distância de ligação obtida com o pseudopotencial não relativístico (d_o^{NR}) pela distância obtida com o pseudopotencial relativístico (d_o^R), sendo que esta diferença foi dividida por d_o^{NR} : $\Delta_{d_o} = (d_o^{NR} - d_o^R)/d_o^R$. Valores positivos significam que o efeito relativístico contrai a distância de ligação; valores negativos significam que a distância de ligação se expande sob a ação do efeito relativístico. Para o W, a tabela mostra o valor de Δ_{d_o} para o mínimo de energia mais estável do fio linear em W(1) e para o segundo mínimo de energia do fio linear em W(2).

Metais 4d	Fio Linear	Plano	Bulk
Nb	-1%	-1%	0%
Mo	-2%	0%	1%
Pd	4%	2%	1%
Ag	3%	3%	2%
Metais 4d	Fio Linear	Plano	Bulk
Ta	-3%	1%	1%
W(1)	6%	2%	2%
W(2)	-2%	-	-
Pt	10%	7%	5%
Au	9%	9%	7%

Em um plano de átomos existe uma grande área de vácuo na direção perpendicular a este plano (em ambos os sentidos) para onde a nuvem eletrônica s pode se expandir, o que não ocorre nos bulks bcc e fcc onde os átomos se ligam a muitos vizinhos que estão simetricamente distribuídos em todas as direções. Desta forma já é possível observar, no plano de átomos, qual é o impacto que efeito relativístico pode ter sobre as estruturas de baixa coordenação nos metais MTMS e MN, das séries 4d e 5d. A figura (3.4)(a) mostra o comportamento das distâncias de ligação nas redes bidimensionais triangulares, calculadas por primeiros princípios, e Na figura (3.4)(b) temos as distâncias de ligação dos fios lineares dos 8 metais estudados. Da mesma forma que para os bulks estas distâncias foram calculadas com a utilização de pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos.

Em sistemas de baixa coordenação a nuvem eletrônica s se expande para o vácuo aliviando a pressão de Fermi sobre as ligações e permitindo a contração das mesmas. O efeito relativístico nestes sistemas de baixa coordenação promove a ocupação dos orbitais s em detrimento dos orbitais d , como já foi discutido anteriormente. Nos MN este efeito tende a fortalecer as ligações de baixa coordenação pois o efeito relativístico promove a desocupação da parte antiligante dos orbitais d . Porém, nos MTMS este efeito promove a desocupação da parte ligante destes orbitais o que supostamente enfraqueceria estas ligações.

Um primeiro indício de que estas suposições estão corretas já pode ser observada nas figuras 3.3 e 3.4. Por exemplo, nos MN as distâncias de ligação são menores nos metais 5d (efeito relativístico mais forte) do que no metal 4d (efeito relativístico mais fraco) da mesma coluna. Este fato é um indício de que o efeito relativístico ajudou a fortalecer estas ligações invertendo a tendência do bulk onde as distâncias de ligação são maiores em um metal 5d do que no correspondente 4d da mesma coluna. No caso dos MTMS ocorreu o contrário, ou seja, as distâncias de ligação são maiores nos metais 5d do que no metal 4d da mesma coluna, no plano, assim como no bulk. Isso já nos permite concluir que o efeito relativístico nos MTMS não leva a um fortalecimento das ligações em baixa coordenação. No caso dos fios lineares de átomos, há um volume ainda maior de vácuo, para onde a nuvem eletrônica s pode se expandir. Nos MN as distâncias de ligação são menores nos metais 5d se comparadas com a do 4d correspondente, já nos MTMS as distâncias de ligação são menores nos metais 4d do que no seu correspondente 5d. Neste ponto, observamos qualitativamente os mesmos resultados para os planos e para os fios lineares.

A tabela 3.1 nos mostra quantitativamente a influência do efeito relativístico nas distâncias de ligação dos bulks, planos e fios lineares dos metais 4d e 5d. Em linhas gerais podemos observar pela tabela que, nos MN os valores de Δ_{d_o} são maiores nos metais 5d do que nos metais 4d da coluna correspondente. Nos MN, Δ_{d_o} tende a aumentar quando a coordenação diminui, na direção do bulk para o fio linear. Estes resultados corroboram a

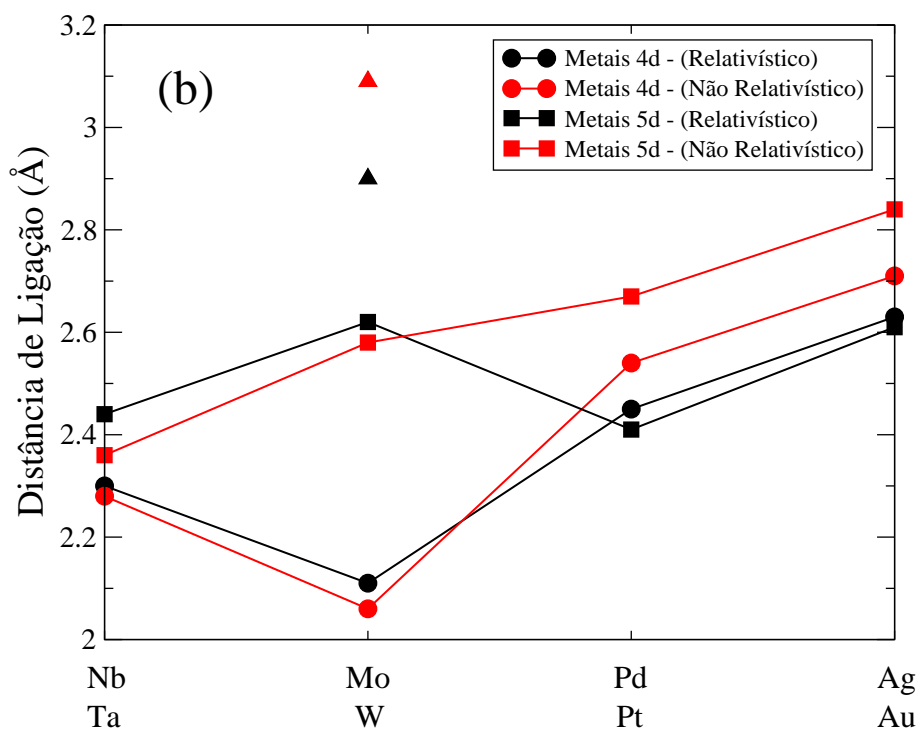
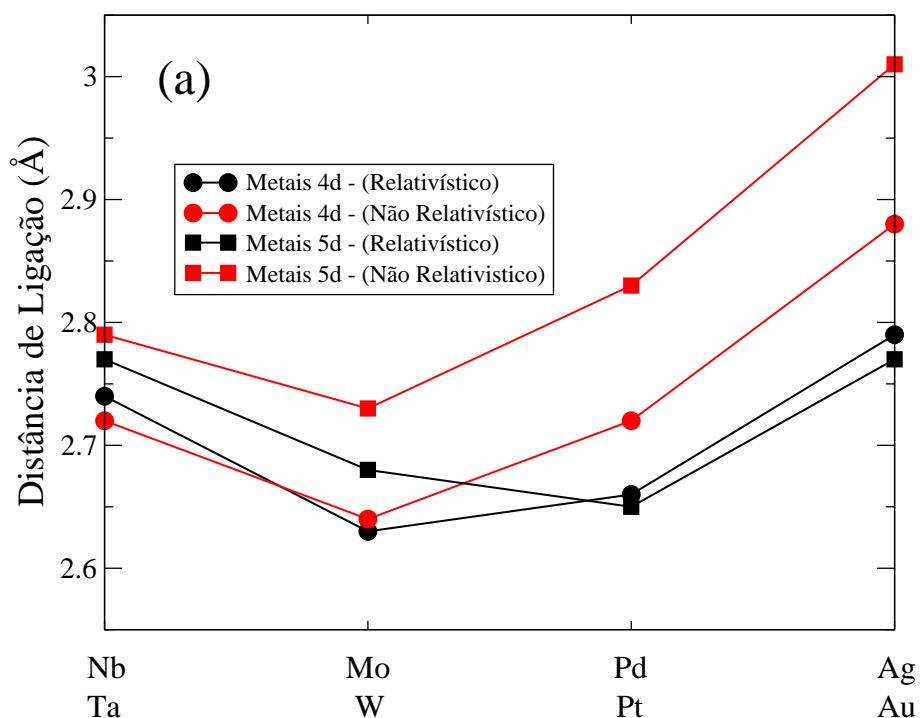


Figura 3.4: A figura mostra no gráfico (a) a distância de ligação (Å) em um plano formado por uma rede triangular de átomos. O gráfico (b) mostra a distância de ligação (Å) em um fio linear atômico. Em ambos os gráficos (a) e (b) as distâncias foram calculadas com a utilização de um pseudopotencial relativístico e de um pseudopotencial não relativístico. Os metais estudados foram: Nb, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt e Au. Para o W no gráfico (b) os quadrados mostram as distâncias de ligação do segundo mínimo de energia mais estável do fio linear. A distância de ligação do mínimo mais estável relativístico (não relativístico) é mostrada pelo triângulo negro (vermelho).

hipótese de que o efeito relativístico nos MN tende a fortalecer as ligações em estruturas de baixa coordenação. Já no caso dos MTMS podemos observar que, para uma determinada estrutura, Δ_{d_o} é maior em módulo nos metais 5d do que nos metais 4d da coluna correspondente. Ambas as tendências citadas acima confirmam o fato de que nos metais 5d o efeito relativístico é maior que nos metais 4d (já que possuem um número atômico Z maior).

Quando comparamos Δ_{d_o} com o número de coordenação de uma determinada estrutura dos MTMS observamos que os valores de Δ_{d_o} diminuem quando a coordenação diminui. Este resultado é o oposto do que foi observado para os MN. Além do que, no caso dos fios lineares de Nb, Mo, Ta e W(2), vide a tabela 3.1 o efeito relativístico em vez de causar uma contração nas distâncias de ligação acaba por causar uma expansão destas distâncias. Para o Nb, que está à esquerda do Mo na tabela periódica, o efeito relativístico causou uma expansão da distância de ligação, mesmo no plano. Estes resultados corroboram a hipótese de que nos MTMS o efeito relativístico tende a enfraquecer as ligações nas estruturas de baixa coordenação.

O valor $\Delta_{d_o}=6\%$, observado para o fio linear mais estável [W(1)] de tungstênio, destoa dos resultados observados para os fios lineares dos outros MTMS, já que no caso do Ta, Nb e Mo o efeito relativístico causou uma expansão das distâncias de ligação dos fios lineares (3.1). No fio linear W(1), assim como no caso dos fios lineares dos MN (Pd,Ag,Pt,Au), o efeito relativístico provocou a contração das distâncias de ligação. Por que isto aconteceu? No caso dos fios lineares mais estáveis de Ta, Nb e Mo, as distâncias de ligação são de 2,44 Å, 2,30 Å e 2,11 Å respectivamente, enquanto que no bulk destes elementos as distâncias de ligação são respectivamente de 2,91 Å, 2,90 Å e 2,75Å. Ou seja, para esses 3 metais os fios lineares têm distâncias de ligação bem menores do que os respectivos bulks, e como os orbitais d são mais localizados espacialmente e mais próximos aos núcleos do que os orbitais s , isto significa que nestes fios lineares as ligações entre os orbitais d devem ser mais fortes. O efeito relativístico nos MTMS tende a enfraquecer as ligações d em baixa coordenação, o que leva, nestes fios, à expansão das ligações. O fio linear de tungstênio W(1) tem uma distância de ligação de 2,90 Å, valor maior do que a do bulk, que é de 2,79 Å. Para este fio, é de se supor que as ligações d já não são tão fortes, levando em consideração que os orbitais d são mais localizados espacialmente. Desta forma o enfraquecimento das ligações d em baixa coordenação, causada pelo efeito relativístico, não tem tanto impacto no fio W(1), já que neste fio as ligações d são menos relevantes.

Conforme discutiremos a seguir, mais de um mínimo aparece nas curvas de energia versus comprimento por átomo nos fios lineares dos MTMS. Especificamente no caso do fio linear de W o mínimo mais estável é o de distância de ligação de 2,90 Å discutido anteriormente. Porém um mínimo meta estável para o fio linear de W que foi obtido com uma distância de ligação de 2,62 Å e energia próxima à energia do mínimo global, possui uma distância de

ligação de 2,79 Å, menor do que no bulk de W. Para este mínimo meta estável as ligações d devem ter uma importância maior do que no caso do mínimo global com distância de ligação de 2,90 Å. Este mínimo meta estável, chamado de W(2) na tabela 3.1, tem o valor de Δ_{d_0} igual a -2%, ou seja, o efeito relativístico causou uma expansão de 2% na distância de ligação deste fio. Este resultado segue a tendências observada para os fios lineares dos outros MTMS onde as ligações também sofreram expansões com o efeito relativístico. Além disto o resultado comprova que o efeito relativístico nos MTMS tende a enfraquecer as ligações d em baixa coordenação.

A figura 3.5 mostra, para os 8 metais estudados (Nb,Mo,Ta,W,Pd,Ag,Pt,Au), os resultados para a energia de formação do plano de átomos na letra (a) e do fio linear na letra (b). A figura 3.5(a) mostra que para o Ag, Au e Pt a energia de formação do plano, calculada com o pseudopotencial relativístico, é menor do que a calculada com o pseudopotencial não relativístico, diferentemente do que é observado para o Nb, Mo, Ta e W, onde a energia de formação é menor no cálculo não relativístico. Apesar da energia de formação do plano de Pd também ser menor no cálculo não relativístico, fugindo da tendência observada para os MN, o módulo da diferença entre os valores obtidos nos cálculos relativístico e não relativístico é bem menor no Pd do que nos MTMS. Além da energia de formação do plano ser menor no cálculo não relativístico do no cálculo relativístico para os MTMS, a diferença entre os valores obtidos pelos dois cálculos é menor nos metais 4d do que nos metais 5d. Como o efeito relativístico é mais forte nos metais 5d, isto mostra mais uma vez que nos metais do início da série o efeito relativístico tende a enfraquecer as ligações d de baixa coordenação. O gráfico da letra (b) para os fios lineares mostra que a energia de formação é menor no cálculo não relativístico para todos os metais. Porém a diferença na energia de formação entre os cálculos relativísticos e os não relativísticos tende, de maneira geral, a aumentar em módulo à medida que se caminha para a esquerda na série, ou seja, na direção em que a ocupação dos orbitais d dos diminui.

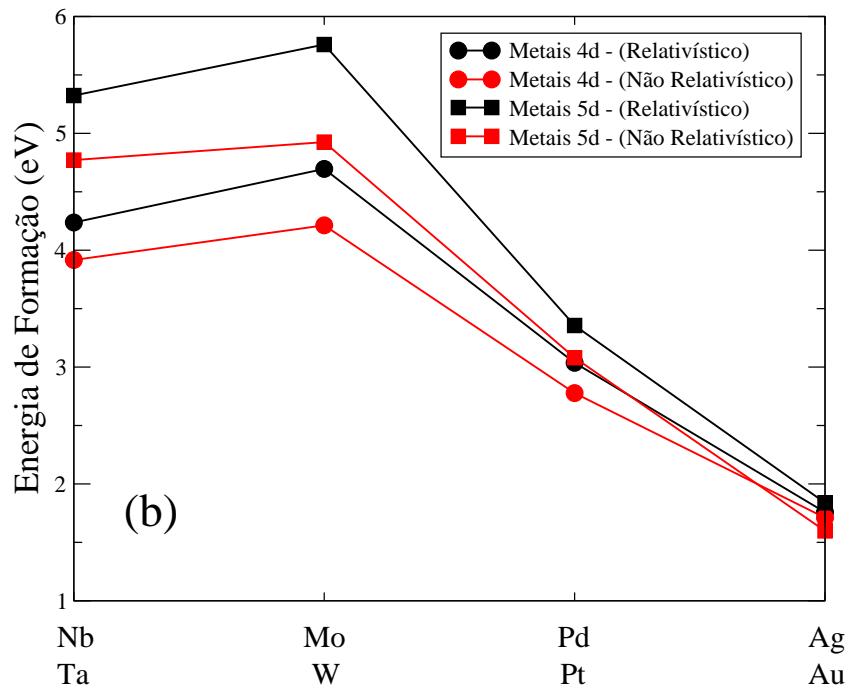
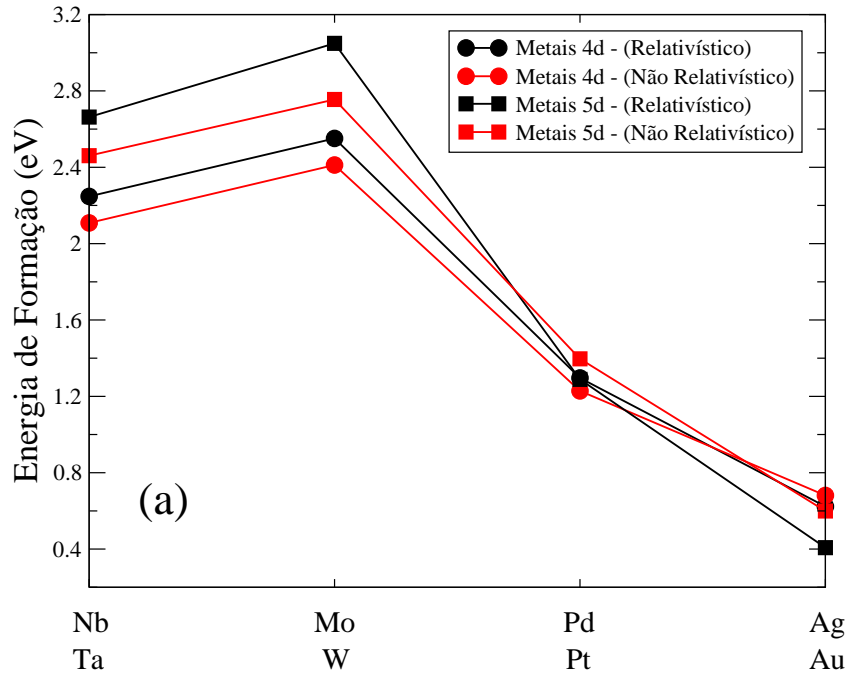


Figura 3.5: A figura mostra no gráfico (a) a energia de formação (eV) para um plano formado por uma rede triangular de átomos. O gráfico (b) mostra a energia de formação para um fio linear atômico. Em ambos os gráficos (a) e (b) as energias foram calculadas com a utilização de um pseudopotencial relativístico e de um pseudopotencial não relativístico. Os metais estudados foram: Nb, Mo, Pd, Ag, Ta, W, Pt e Au

3.2.2 A inversão do efeito relativístico: fios linear e zigzag

Nesta seção serão apresentados resultados de cálculos de primeiros princípios para fios lineares e zigzags cujas estruturas são mostradas na figura (3.2). A densidade de massa destes fios lineares e zigzags, ou melhor, a densidade de átomos destes fios é da mesma ordem de grandeza dos nanofios e cadeias de átomos observadas experimentalmente [2, 4, 9]. Ribeiro e Cohen [37] estudaram os fios lineares e zigzags de Al, Au, Ag, Pd, Rh, e Ru. Eles observaram 2 mínimos na curva da energia em função do comprimento por átomo do ouro e apenas 1 mínimo na curva de energia da prata e do paládio. O mínimo encontrado na curva de energia da prata e do paládio corresponde à estrutura PZ4 mostrada na letra (c) da figura (3.2). Nesta estrutura cada átomo está ligado a 4 vizinhos. O mínimo mais estável na curva da energia do ouro também corresponde à estrutura PZ4. O mínimo de energia menos estável obtido para o ouro corresponde à estrutura PZ2 mostrada na letra (b) da figura (3.2). No caso desta estrutura cada átomo está ligado a 2 vizinhos. Tudo indica que a estabilidade do fio PZ2 no Au e a instabilidade desta estrutura no Ag e Pd esteja relacionada ao efeito relativístico mais forte no Au (5d) do que na Ag e Pd (4d). Para verificar esta hipótese realizamos cálculos de primeiros princípios com pseudopotenciais relativístico e não relativístico para os fios zigzags de Pd, Ag, Pt e Au.

Variando o comprimento da célula unitária na direção do fio, e mantendo fixo o seu número de átomos, podemos variar l_{at} . Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados mantendo-se fixos os vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 da célula unitária, onde $\vec{a}_3 = a\hat{z}$ é o comprimento da célula unitária na direção do fio. No caso do fio zigzag temos dois átomos na célula unitária, de modo que $l_{at} = a/2$. Os cálculos foram feitos para vários valores de l_{at} espaçados regularmente em um intervalo pré-definido.

Desta forma, temos para os fios lineares e zigzags curvas da energia de coesão por átomo E_c em função de l_{at} :

$$E_c = [(E_T/N) - E_{at}] \quad (3.13)$$

onde onde E_T é a energia total obtida no cálculo para a célula com N átomos, e E_{at} é a energia do átomo isolado. Para cada estrutura foram geradas curvas $E_c \times l_{at}$ relativísticas e não-relativísticas, que são mostradas na figura 3.6 para os MN. Nesses cálculos, foram utilizados 2 átomos na célula unitária e a relaxação das posições feita até que a força atuando em cada átomo fosse menor que 0.003 eV/Å.

3.2.3 O fio linear

Para os fios lineares dos MN só foi observado um mínimo na curva $E_c \times l_{at}$ para cada metal como podemos observar na figura (3.6). Já discutimos as energias de formação e as distâncias de ligação destes fios na seção anterior. A tabela (3.2) mostra os valores da energia de coesão E_c e das distâncias de ligação para estes fios. No caso dos fios do MTMS observamos mais de um mínimo de energia nas curvas $E_c \times l_{at}$ como podemos observar na figura (3.7). No caso destes metais, discutimos na seção anterior as energias de formação e as distâncias de ligação apenas para os mínimos relativísticos mais estáveis de cada um dos MTMS, e os correspondentes mínimos não relativísticos, exceto para o W, onde discutimos as distâncias de ligação e as energias de formação para os dois mínimos mais estáveis.

Tabela 3.2: Na tabela abaixo são mostrados para os fios lineares (FL) de Pd, Ag, Pt e Au os valores da energia de coesão E_c em (eV), e da distância de ligação em (Å). São mostrados os resultados obtidos com a utilização de pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos.

Energia de Coesão (eV)					
Estrutura	Pseudopotential	Pd	Pt	Ag	Au
FL	relativístico	-2,18	-3,57	-1,47	-1,85
FL	não relativístico	-1,65	-1,08	-1,31	-1,27
Distância de Ligação (Å)					
Estrutura	Pseudopotential	Pd	Pt	Ag	Au
FL	relativístico	2,45	2,41	2,63	2,61
FL	não relativístico	2,54	2,67	2,71	2,84
Momento Magnético					
Estrutura	Pseudopotential	Pd	Pt	Ag	Au
FL	relativístico	0.50	0.00	0.00	0.10
FL	não relativístico	0.65	0.00	0.00	0.00

Na tabela 3.3 os vários mínimos de energia para os fios lineares (FL) dos MTMS são indexados da forma FL_n com n variando de 1 a 3. Desta forma o FL_1 corresponde ao fio linear com a menor distância de ligação e o FL_3 ao fio com a maior distância de ligação, para cada um dos metais. Esta nomenclatura vale para os FL obtidos com pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos. Cada estrutura FL_n corresponde a um mínimo de energia da curva $E_c \times l_{at}$ da figura (3.7), onde podemos notar que alguns mínimos de energia não aparecem, como por exemplo o FL_1 do fio linear relativístico de Ta, e o FL_2 relativístico e não relativístico de Mo. Pela tabela 3.3 podemos observar que, para os MTMS, quanto

maior é a distância de ligação maior é o momento magnético do FL. Porém o objetivo principal deste trabalho não é analisar o magnetismo nestes fios, o que já foi feito em trabalhos teóricos anteriores [40, 41, 42, 43].

Discutiremos agora as contrações nas distâncias de ligação resultantes do efeito relativístico nos diversos mínimos FL_n dos MTMS. Podemos observar que o efeito relativístico causou uma expansão nas distâncias de ligação nos FL_1 e FL_2 dos 4 MTMS estudados. Estes são os fios com as menores distâncias de ligação dentre os FL_n , sendo aqueles em que os orbitais d , supostamente, mais se sobrepõem. Como a promoção dos elétrons d para as bandas s , causada pelo efeito relativístico e potencializada em baixa coordenação, enfraquece as ligações d nos MTMS, esta expansão dos fios FL_1 e FL_2 com o efeito relativístico está em pleno acordo com nossa hipótese inicial.

A discussão acima tem como objetivo reiterar o que já foi discutido na seção anterior. Nos fios FL_3 , onde as distâncias de ligação são significativamente maiores, o efeito relativístico causou a contração das ligações. Nestes fios, em que as distâncias de ligação são maiores e a sobreposição entre os orbitais d é menor, o enfraquecimento das ligações d causadas pelo efeito relativístico é menos importante, e predomina a relaxação da pressão de Fermi associada aos elétrons que ocupam a banda s .

Na tabela (3.4) são mostradas as distâncias de ligação para os fios lineares de Nb, Ta, Mo e W. Entre colchetes estão os valores obtidos no cálculo *all electron* escalar relativístico da Ref. [43], enquanto que entre parênteses estão resultados obtidos utilizando pseudopotenciais relativísticos, na Ref. [40]. Os resultados desses cálculos estão ótima concordância com os que obtivemos neste trabalho. Há que se mencionar que nas Refs. [43] e [40] os cálculos foram feitos com dois átomos na célula unitária, o que permitiu a obtenção de fios antiferromagnéticos, enquanto que nossos cálculos dos fios lineares foram realizados com apenas um átomo na célula unitária, o que permite observar apenas o ferromagnetismo ou o paramagnetismo. Em alguns casos, o estado antiferromagnético é o de menor energia, e a realização de cálculos com dois átomos na célula unitária pode ser um próximo passo a ser realizado neste trabalho.

Tabela 3.3: Na tabela abaixo são mostrados, para os fios lineares (FL) de Nb, Mo, Ta e W, os valores da energia de coesão E_c em (eV), e da distância de ligação em (Å). São mostrados os resultados obtidos com a utilização de pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos.

Energia de Coesão (eV)					
Estrutura	Pseudopotencial	Nb	Ta	Mo	W
FL ₁	relativístico	-1,71	-	-1,51	-1,01
FL ₂	relativístico	-1,76	-2,77	-	-1,31
FL ₃	relativístico	-1,63	-2,53	-0,85	-1,36
FL ₁	não relativístico	-1,73	-1,97	-1,45	-0,19
FL ₂	não relativístico	-1,63	-2,02	-	-0,55
FL ₃	não relativístico	-1,50	-1,81	-0,70	-0,70
Distância de Ligação					
Estrutura	Pseudopotencial	Nb	Ta	Mo	W
FL ₁	relativístico	2,18	-	2,11	2,29
FL ₂	relativístico	2,30	2,44	-	2,62
FL ₃	relativístico	2,88	2,83	2,98	2,90
FL ₁	não relativístico	2,05	2,26	2,06	2,23
FL ₂	não relativístico	2,28	2,36	-	2,58
FL ₃	não relativístico	2,89	2,90	3,06	3,09
Momento de Spin					
Estrutura	Pseudopotencial	Nb	Ta	Mo	W
FL ₁	relativístico	0.07	-	0.00	0.00
FL ₂	relativístico	1.61	1.22	-	3.55
FL ₃	relativístico	4.15	3.85	5.05	4.75
FL ₁	não relativístico	0.00	0.00	0.01	0.00
FL ₂	não relativístico	1.70	1.59	-	3.30
FL ₃	não relativístico	4.25	4.15	5.16	5.15

3.2.4 O fio zigzag

Discutiremos agora os resultados dos cálculos para os fios zigzags dos MN realizados com pseudopotenciais relativísticos. Nas curvas $E_c \times l_{at}$ podemos observar dois mínimos de energia para os fios zigzags de Au e Pt. No caso dos fios zigzag de Pd e Ag só observamos um mínimo de energia, que corresponde ao fio PZ4. Da mesma forma, o mínimo de energia mais estável observado nos fios zigzags de Pt e de Au também corresponde à estrutura PZ4. Já o mínimo de energia menos estável observado nestes dois metais corresponde à estrutura PZ2. Estes resultados estão em pleno acordo com os observados por Ribeiro e Cohen [37].

Tabela 3.4: Na tabela abaixo são mostrados os valores das distâncias de ligação em (\AA), para os fios lineares (FL) de Nb, Mo, Ta e W. Os resultados entre colchetes [43] foram obtidos em cálculos *all electron* escalar relativísticos enquanto que os resultados entre parênteses [40] foram obtidos com a utilização de pseudopotenciais relativísticos.

Distância de Ligação				
Estrutura	Nb	Ta	Mo	W
FL	[2,34]	[2,44]	[2,38]	[2,39]
FL	(2,31)	(2,42)	(2,15)	(2,27)

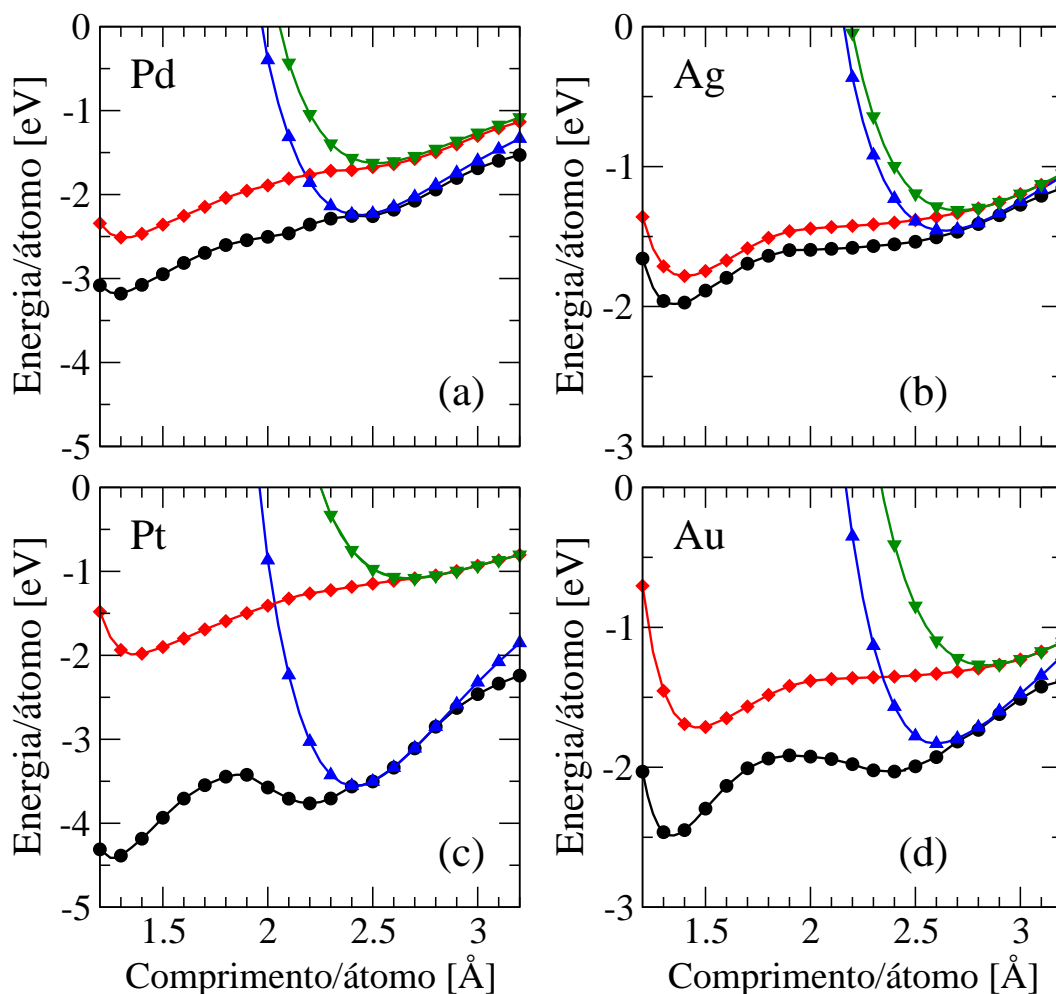


Figura 3.6: Na figura são mostrados os gráficos da energia de coesão por átomo em função do comprimento por átomo dos fios zigzag e lineares de Pd, Ag, Pt e Au. Os discos pretos correspondem aos fios zigzag calculados com um pseudopotencial relativístico enquanto que os losangos vermelhos aos fios zigzag calculados com um pseudopotencial não relativístico. Os triângulos azuis correspondem aos fios lineares calculados com um pseudopotencial relativístico enquanto que os triângulos invertidos verdes aos fios lineares calculados com um pseudopotencial não relativístico.

No caso dos cálculos realizados com pseudopotenciais não relativísticos, observamos somente o mínimo de energia correspondente ao fio PZ4 nas curvas $E_c \times l_{at}$ para os 4 metais. Ou seja, com pseudopotenciais não relativísticos os mínimos correspondentes à estrutura PZ2

desapareceram, mostrando que é o efeito relativístico que estabiliza esta estrutura nos MN. Na ausência do efeito relativístico os metais 4d e 5d passaram a ter comportamentos semelhantes em baixa coordenação. A tabela 3.5 mostra os valores relativísticos e não relativístico das distâncias de ligação (d_{zz}), das energias de coesão (E_c) e dos ângulos (θ_{zz}) dos fios em zigzag para o Pd, Ag, Pt e Au. Os ângulos θ_{zz} entre as ligações zigzag nas estruturas PZ2 de Pt e Au são de 130° e 135° , respectivamente. Sanches-Portal *et al.*, utilizando o SIESTA, encontraram um ângulo de 131° para o fio PZ2 de Au. Para os 4 metais, os ângulos θ_{zz} no fio PZ4 são de aproximadamente 60° , tanto nos cálculos relativísticos quanto nos não relativísticos. Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Ribeiro e Cohen para o Au, Ag e Pd. As contrações nas distâncias de ligação Δ_{d_o} devido ao efeito relativístico nos fios PZ4 são maiores no Au ($\Delta_{d_o}=8\%$) e Pt ($\Delta_{d_o}=5\%$) do que no Ag ($\Delta_{d_o}=3\%$) e Pd ($\Delta_{d_o}=1\%$), mostrando mais uma vez que este efeito é mais intenso nos metais 5d do que nos metais 4d.

Tabela 3.5: Na tabela abaixo são mostrados para os fios zigzag de Pd, Pt, Ag e Au os valores da energia de coesão E_c em (eV), da distância de ligação (d_{zz}) em (Å) e dos ângulos (θ_{zz}) em ($^\circ$) entre as ligações em zigzag. No caso dos fios zigzag, d_{zz} corresponde às distâncias das ligações nas direções zigzag do fio. São mostrados os resultados obtidos com a utilização de pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos.

E_c (eV)					
Estrutura	Pseudopotential	Pd	Pt	Ag	Au
PZ2	relativístico	-	-3,81	-	-2,04
PZ4	relativístico	-3,12	-4,41	-1,99	-2,49
PZ4	não relativístico	-2,52	-1,99	-1,78	-1,72
d_{zz} (Å)					
Estrutura	Pseudopotential	Pd	Pt	Ag	Au
PZ2	relativístico	-	2,40	-	2,58
PZ4	relativístico	2,68	2,70	2,77	2,77
PZ4	não relativístico	2,72	2,84	2,85	2,99
θ_{zz}					
Estrutura	Pseudopotential	Pd	Pt	Ag	Au
PZ2	relativístico	-	130°	-	135°
PZ4	relativístico	57°	56°	59°	58°
PZ4	não relativístico	57°	58°	59°	59°

Como uma conclusão da discussão anterior, observamos que o efeito relativístico leva à estabilização da estrutura PZ2 nos MN da série 5d. A não estabilidade desta estrutura nos MN da série 4d, é, portanto, associada ao fato de que os efeitos relativísticos são menos pronunciados nessa série. Assim, nas ligações em estrutura de baixa coordenação dos MN,

o efeito relativístico, ao promover a ocupação das bandas s em detrimento das bandas d , acaba por desocupar parcialmente a parte antiligante das bandas d , fortalecendo estas ligações. A seguir, passamos a analisar influência dos efeitos relativísticos nos MTMS das séries 4d e 5d.

Nos MTMS, o efeito relativístico tende a enfraquecer as ligações em estruturas de baixa coordenação ao promover elétrons ligantes d para a nuvem eletrônica s , quando esta se expande para o vácuo. Nanofios são bons protótipos destes efeitos, devido à grande região de vácuo ao seu redor. Se seguirmos o raciocínio de que o efeito relativístico é mais forte nos metais 5d do que nos 4d, além de tender a desestabilizar ligações em baixa coordenação, concluiremos que a estrutura PZ2, beneficiada pelo efeito relativístico nos MN, será desfavorecida energeticamente nos metais MTMS.

Porém, antes de discutirmos os resultados dos cálculos dos fios zigzags dos MTMS, vamos discutir a interrelação entre o efeito relativístico e a coordenação atômica nos MTMS das séries 4d e 5d. Os metais de transição 4d e 5d do início da série (Y, Zr, Hf) preferem formar a estrutura HCP, que tem coordenação igual a 12. Já os metais de transição do fim da série (Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, Au) preferem formar a estrutura FCC, que também tem coordenação 12. Os MTMS, por sua vez, preferem formar a estrutura BCC, que tem coordenação 8. Os metais do início da série têm poucos elétrons ligantes nos orbitais d enquanto os metais do fim da série têm muitos elétrons antiligantes nos orbitais d . Para ambos, a ordem de ligação é pequena e estes metais preferem estruturas altamente coordenadas, caracterizadas por ligações menos direcionais. Isto é refletido nos fios zigzag de Au e Pt, onde as estruturas PZ4 de coordenação 4 são mais estáveis que as PZ2 de coordenação 2. Os MTMS têm a parte ligante dos orbitais d completamente ou quase-completamente preenchidas. Desta forma, estes metais tendem a formar estruturas menos coordenadas do que os metais de transição do início ou do fim da série. Assim, nos MTMS o que vemos é uma combinação de efeitos: por um lado, estes metais são mais afeitos às estruturas de baixa coordenação, pela meia ocupação dos orbitais d , que maximiza a ordem de ligação; por outro lado, o efeito relativístico tende a desfavorecer energeticamente as estruturas em baixa coordenação, promovendo a desocupação da parte ligante das ligações d . Podemos concluir que no “bulk” a maximização da ordem de ligação prevalece.

Para examinar esta interrelação entre os efeitos descritos acima, em nanofios de MTMS, realizamos para o Nb, Mo, Ta e W cálculos de fios zigzags relativísticos e não relativísticos. Os resultados são mostrados na figura 3.7, onde podemos observar dois mínimos de energia, com estruturas do tipo zigzag, tanto nas curvas $E_c \times l_{at}$ relativísticas quanto nas não relativísticas para o Nb, Mo, Ta e W. O mínimo de energia à esquerda das curvas $E_c \times l_{at}$ dos fios zigzag destes metais corresponde à estrutura PZ4. O mínimo de energia à direita nas curvas $E_c \times l_{at}$ corresponde à estrutura PZ2. Apesar de no caso do Nb e Ta, as distâncias entre os segundos vizinhos serem comparáveis às distâncias de ligação dos

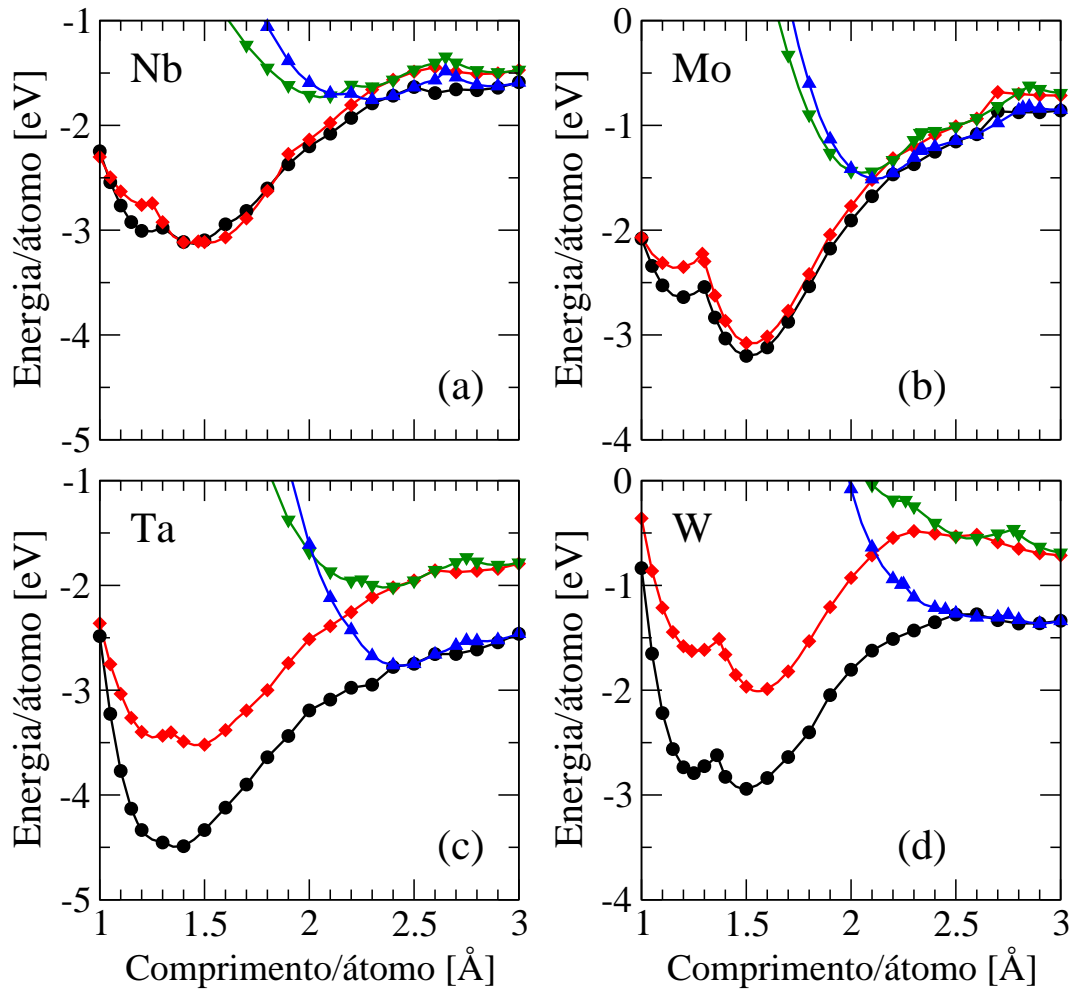


Figura 3.7: Na figura são mostrados os gráficos da energia de coesão por átomo em função do comprimento por átomo dos fios zigzag e lineares de Nb, Mo, Ta e W. Os discos pretos correspondem aos fios zigzag calculados com um pseudopotencial relativístico enquanto que os losangos vermelhos aos fios zigzag calculados com um pseudopotencial não relativístico. Os triângulos azuis correspondem aos fios lineares calculados com um pseudopotencial relativístico enquanto que os triângulos invertidos verdes aos fios lineares calculados com um pseudopotencial não relativístico.

bulks destes metais, podemos afirmar que estes fios têm, efetivamente, uma coordenação igual a 2, como podemos observar na figura (3.8) que mostra a densidade de cargas para estes fios.

A estrutura PZ4 é estável para todos os MTMS, relativísticos e não relativísticos, enquanto que a estrutura PZ2 é estável para todos os MTMS não relativísticos, e também para o Nb, Mo, e W relativísticos, sendo em todos os casos, mais estável que a estrutura PZ4. Essa estabilidade da estrutura PZ2 nos MTMS (com a única exceção do Ta relativístico), mesmo no caso dos metais 4d, contrasta com o caso dos MNs, e mostra que mesmo em nanofios os MTMS têm uma maior preferência por estruturas menos coordenadas do que os MN, como discutido anteriormente para o “bulk”. Resta agora discutir o efeito relativístico nestas estruturas, o que faremos nos próximos parágrafos.

A tabela (3.6) mostra os valores de E_c , d_{zz} e θ_{zz} para os fios zigzags de Nb, Mo, Ta e W, calculados com pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos. Comparando as diferenças entre as energias de coesão dos fios PZ2 e PZ4, $\Delta_{E_c} = E_c^{PZ4} - E_c^{PZ2}$, entre os cálculos relativísticos e não relativísticos, vemos que a estabilidade relativa do fio PZ2 em relação ao fio PZ4 diminui com o efeito relativístico, ou seja, Δ_{E_c} é consistentemente menor no caso relativístico. Este resultado é o oposto do que observamos nos MN, onde o efeito relativístico estabiliza a estrutura PZ2 nos MN da série 5d.

Tabela 3.6: Na tabela abaixo são mostrados para os fios em zigzag de Nb, Ta, Mo e W os valores da energia de coesão E_c em (eV), da distância de ligação em (Å) e dos ângulos ($^\circ$) entre as ligações em zigzag. No caso dos fios zigzag as distâncias de ligação mostradas na tabela correspondem às distâncias das ligações nas direções zigzag do fio. São mostrados os resultados obtidos com a utilização de pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos.

Energia de Coesão					
Estrutura	Pseudopotencial	Nb	Ta	Mo	W
PZ2	relativístico	-3,13	-	-3,20	-2,94
PZ4	relativístico	-3,02	-4,50	-2,64	-2,79
PZ2 _{2Nb}	não relativístico	-3,12	-	-	-
PZ2	não relativístico	-3,12	-3,53	-3,08	-2,01
PZ4	não relativístico	-2,76	-3,45	-2,36	-1,63
Distância de Ligação					
Estrutura	Pseudopotencial	Nb	Ta	Mo	W
PZ2	relativístico	2,23	-	2,14	2,28
PZ4	relativístico	2,65	2,50	2,57	2,61
PZ2 _{2Nb}	não relativístico	1,99	-	-	-
PZ2	não relativístico	2,11	2,30	2,06	2,23
PZ4	não relativístico	2,62	2,71	2,62	2,69
Ângulo					
Estrutura	Pseudopotencial	Nb	Ta	Mo	W
PZ2	relativístico	81 $^\circ$	-	90 $^\circ$	82 $^\circ$
PZ4	relativístico	55 $^\circ$	66 $^\circ$	55 $^\circ$	57 $^\circ$
PZ2 _{2Nb}	não relativístico	100 $^\circ$	-	-	-
PZ2	não relativístico	85 $^\circ$	79 $^\circ$	95 $^\circ$	88 $^\circ$
PZ4	não relativístico	55 $^\circ$	55 $^\circ$	53 $^\circ$	55 $^\circ$

O Ta fornece uma demonstração bastante clara da nossa hipótese inicial. No caso não relativístico, tanto a estrutura PZ2 quanto a PZ4 são estáveis para esse metal, enquanto que no caso relativístico somente a estrutura PZ4 é estável. Convém lembrar que o Ta é um metal 5d (onde o efeito relativístico é mais forte) que está à esquerda do W na tabela

periódica (o que significa uma menor ordem de ligação). Esta combinação de efeitos, com preponderância do efeito relativístico, desestabiliza a estrutura PZ2 para o Ta, em uma demonstração mais dramática de que o efeito relativístico nos MTMS inverte a tendência observada nos MN.

Nos MTMS, os ângulos θ_{zz} são mais agudos nos fios zigzags do que no caso dos MN. Os ângulos θ_{zz} dos fios PZ4 se situam todos entre 53° e 57° , com exceção para o fio PZ4 relativístico de Ta, onde o ângulo θ_{zz} é de 66° . Também no caso dos fios PZ2 dos MTMS os ângulos θ_{zz} são mais agudos do que nos fios MN, variando de 80° a 95° . As contrações nas distâncias de ligação do bulk em relação aos fios PZ2 foram maiores para o Nb (23%), Mo (22%) e W (18%) do que para o Pt (15%) e Au (13%), o que mostra uma preferência maior dos MTMS para estruturas de menor coordenação. Observamos, também, que nos MTMS as distâncias de ligação, em ambas as geometrias de nanofios (PZ2 e PZ4), são consistentemente menores no caso não relativístico, sinalizando a diminuição da ordem de ligação devida ao efeito relativístico, que é o oposto do que é observado nos MN.

Por fim, vamos analisar em mais detalhe a influência do efeito relativístico nas distâncias de ligação dos fios PZ2 dos MTMS. Para os fios PZ2 de Nb, Mo e W os valores de Δ_{do} são de -5%, -4% e -2% respectivamente, o que significa que nestes fios o efeito relativístico expande as distâncias de ligação. Este resultado mostra que o efeito relativístico nos MTMS inverte as tendências observadas para os MN, onde este efeito provocou uma contração nas distâncias de ligação dos fios destes metais em baixa coordenação.

3.2.5 Densidade de carga dos fios PZ2:

As isosuperfícies de densidade de carga (ISDC, em unidades de elétron/bohr³) dos fios PZ2 de Au e Ag calculados com pseudopotenciais relativísticos e não relativísticos são mostradas na figura (3.8). O fio PZ2 só é estável para o Au relativístico. Nos outros casos, onde ele não é estável, o que fizemos foi fixar os vetores da célula unitária no cálculo do fio PZ2 mantendo o valor de l_{at} fixo e igual ao do fio PZ2 de Au relativístico. Nestes cálculos, só foi permitido que os átomos na célula unitária relaxassem suas posições. Na figura podemos observar que no fio PZ2 relativístico de Au uma ligação entre os átomos aparece na ISDC de valor igual a 0,6. Para este valor da densidade de carga, não é observada uma ligação entre os átomos no fio não relativístico de Au e no fio relativístico e não relativístico de Ag. Para uma ISDC igual a 0,4 a ligação se torna mais robusta no fio de Au relativístico enquanto que para o Ag uma ligação aparece no fio relativístico. Nos dois casos não relativísticos, uma ligação entre os átomos só aparece quando a ISDC é igual a 0,2. A figura nos mostra que o efeito relativístico tende a tornar mais robustas as ligações entre os átomos nos fios de Ag e Au, além do que pode-se notar claramente pela figura que este efeito é mais intenso no ouro do que na prata.

A figura das ISDC dos fios PZ2 de Nb e Ta relativísticos e não relativísticos são mostrados na figura (3.8). Para estes dois metais somente o fio PZ2 de Ta relativístico não é estável. Para este caso repetimos o procedimento descrito no parágrafo anterior, com a diferença de que, para este fio, l_{at} foi fixado no valor do fio não relativístico de Ta. Pela figura (3.9) podemos observar que nestes metais, em geral, as ligações são mais robustas do que no Ag e Au. Tal observação está de acordo com o fato de que nos MN a estrutura PZ2, quando estável, tem energia maior do que a PZ4, enquanto que nos MTMS a estrutura PZ2 tem energia menor do que a PZ4. Para um valor de 1,0 da ISDC já se pode notar, para o Nb, uma ligação entre os átomos no fio não relativístico, o que não acontece no fio relativístico. Uma ligação entre os átomos aparece no fio relativístico de Nb apenas para uma ISDC igual ou menor que 0,8. No caso do Ta uma ligação entre os átomos aparece no fio não relativístico para um valor da ISDC igual ou menor que 0,8, enquanto que no caso relativístico essa ligação só aparece para um valor da ISDC igual ou menor que 0,6. Este resultado mostra que o efeito tende a enfraquecer as ligações nos fios PZ2 de Nb e Ta, ao invés de torná-las mais robustas, como no caso do Ag e Au.

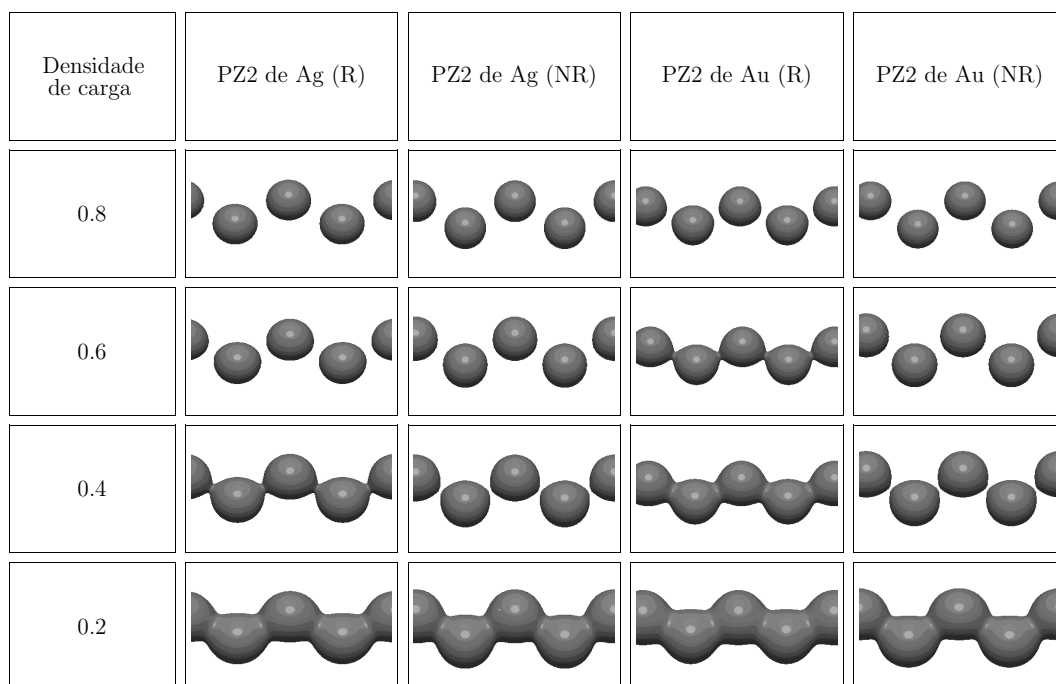


Figura 3.8: A figura mostra as iso-superfícies da densidade de carga (DC) para os fios PZ2 de Ag e Au, calculados com pseudopotenciais relativísticos (R) e não relativísticos (NR). Na figura, cada fio é representado por uma coluna, onde cada uma das quatro linhas de uma determinada coluna corresponde a uma iso-superfície do fio com um valor da DC. Os valores da DC são de (0,8), (0,6), (0,4) e (0,2) em ordem decrescente na coluna

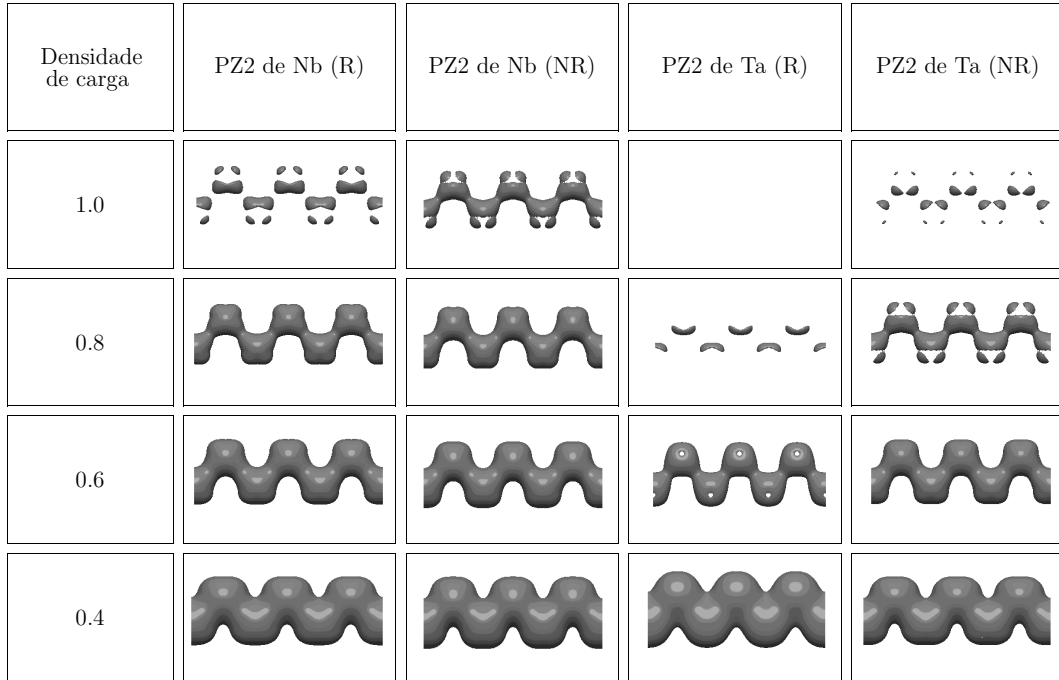


Figura 3.9: A figura mostra as isosuperfícies da densidade de carga (DC) para os fios PZ2 de Nb e Ta, calculados com pseudopotenciais relativísticos (R) e não relativísticos (NR). Na figura, cada fio é representado por uma coluna, onde cada uma das quatro linhas de uma determinada coluna corresponde a uma isosuperfície do fio com um valor da DC. Os valores da DC são de (1,0), (0,8), (0,6) e (0,4) em ordem decrescente na coluna

3.2.6 Conclusão:

Neste trabalho mostramos resultados de cálculos de estrutura eletrônica para fios ultrafinos com densidades entre 0,3 e 0,9 átomos/Å. Realizamos cálculos para fios lineares e em zigzag formados por metais nobres (Au,Ag,Pt,Pd) e por metais do meio de série (W,Mo,Ta, Nb). Estudamos as consequências do efeito relativístico em estruturas de baixa coordenação para estes metais. Este efeito, mais forte nos metais $5d$ do que nos $4d$ tende a favorecer energeticamente estruturas em baixa coordenação nos metais nobres, causando a contração das ligações. Isto leva a estabilização de uma estrutura zigzag de coordenação 2 (PZ2) para o Au e Pt, o que não é observado para o Ag e Pd, como reportado por trabalhos anteriores. Porém nos metais do meio da série este efeito tende a desfavorecer energeticamente estruturas em baixa coordenação, causando uma expansão das ligações. No caso destes metais, a estrutura PZ2 é desfavorecida energeticamente pelo efeito relativístico, sendo que este efeito é mais intenso no Ta e W ($5d$) do que no Nb e Mo ($4d$). Desta forma observamos que a estrutura PZ2 não é estável para o Ta, enquanto que ela é estável para o Nb, Mo e W. Observamos que isto se deve ao fato do efeito relativístico promover a ocupação dos orbitais s em detrimento dos orbitais d . Desta forma, nos metais nobres este efeito tende a despopular as bandas anti-ligantes d , fortalecendo as ligações d , enquanto que nos metais do meio da série este efeito tende a despopular as bandas ligantes d , enfraquecendo as ligações d , sendo que este efeito é mais intenso em baixa coordenação.

Capítulo 4

Os fios semicondutores de Au e Ag

4.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos resultados de cálculos de primeiros princípios para fios ultra-finos de Au e Ag puros e da liga $\text{Au}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$. Estes fios têm densidades de massa da mesma magnitude que as densidades das cadeias de átomos de Au [2, 45], Ag [4] e da liga Au-Ag [14] observados experimentalmente através de Microscopia de Elétrons de Alta de Resolução (HRTEM). Estes nanofios ultra-finos também foram estudados experimentalmente através do método *mechanically controllable break junctions* (MCBJ) para o Au e Ag [6] puros e para a liga Au-Ag [11]. Neste trabalho propomos uma nova estrutura para estes fios que é a de menor energia de formação dentre todas as já consideradas na literatura, para estes dois metais, nessa faixa de densidades atômicas. Um tanto surpreendente e importante, é o fato desta estrutura ser semicondutora para ambos os metais. Nas próximas seções discutimos a energética e a estrutura eletrônica destes nanofios.

4.2 Resultados

Para fios ultrafinos de metais de transição do fim da série, com densidades atômicas de até 1,0 átomos/Å, trabalhos teóricos anteriores consideraram as três estruturas da figura 4.1. Neste trabalho, apresentamos uma nova estrutura planar para fios ultra-finos de metais nobres. A figura 4.2 mostra as estruturas dos fios aqui estudados através de cálculos de primeiros princípios. A nova estrutura, a qual chamaremos ao longo deste capítulo por PZ3+5, é formada por dois fios PZ2 (letra (b) da Fig. 4.1) paralelos e co-planares entre si. Como os dois fios PZ2 têm 2 átomos na célula unitária, e esta se repete infinitamente na direção do fio, quando deslocamos o fio de duas vezes o seu comprimento por átomo, na direção do mesmo, temos uma transformação identidade. Sendo assim, podemos dizer que os átomos dos dois fios PZ2, que formam o fio PZ3+5, estão em fase entre si. Nessa estrutura, temos metade dos átomos com coordenação igual a 3 e a outra metade com coordenação igual a 5, ou seja, a coordenação média deste fio é igual a 4. A geometria do fio planar SQ3, mostrada na figura Fig. 4.2, é formada por quadrados interligados

na direção do fio [46]. Nesta estrutura todos os átomos tem a coordenação igual a 3. A geometria do fios PZ4, também mostrada na figura 4.2, é formada por um fio zigzag planar com ângulo interno de aproximadamente 60° . Todos os átomos nesta estrutura têm coordenação igual a 4.

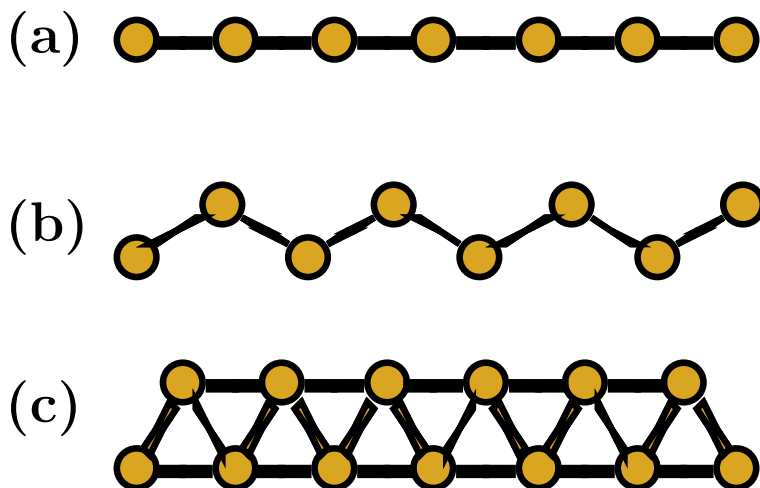


Figura 4.1: A figura mostra a estrutura do fio linear na letra (a), a estrutura do fio zigzag de coordenação 2 na letra (b) e a estrutura do fio zigzag de coordenação 4 na letra (c)

Além dos fios puros de Au e Ag, realizamos também cálculos de estrutura eletrônica para a liga de Au-Ag com estequiometria de 50% de cada um dos metais, nas estruturas PZ4 e PZ3+5. Consideramos duas estruturas para a geometria PZ4 e quatro estruturas para a geometria PZ3+5. Estas são também mostradas na figura (4.2). A estrutura PZ4 também pode ser considerada como formada por fios lineares e coplanares, sendo que um dos fios é deslocado em relação ao outro de metade do período do fio, na direção do seu eixo. A primeira estrutura da liga Au-Ag com a geometria PZ4 é a (A_1 PZ4) que é formada pela alternância entre os átomos de Au e Ag em cada um dos fios lineares que formam a estrutura. A segunda estrutura é a (A_2 PZ4) que é formada por um fio linear só de Au e o outro só de Ag. Para a geometria PZ3+5 as estruturas de liga estudadas foram: (i) A_1 PZ3+5 com átomos de Au nos sítios de coordenação 3 e átomos de Ag nos de coordenação 5; (ii) A_2 PZ3+5 com 2 átomos de Au ligados entre si perpendicularmente à direção do fio seguidos por 2 de Ag também ligados entre si perpendicularmente à direção do fio; (iii) A_3 PZ3+5 que são dois fios zigzag coplanares, um formado apenas de átomos de Au e outro de átomos de Ag; (iv) A_4 PZ3+5 com átomos de Au nos sítios de coordenação 5 e átomos de Ag nos de coordenação 3.

Foram realizados cálculos de primeiros princípios para as estruturas da figura 4.2 utilizando o SIESTA. Para os fios puros Au e Ag foram geradas curvas da energia em função do

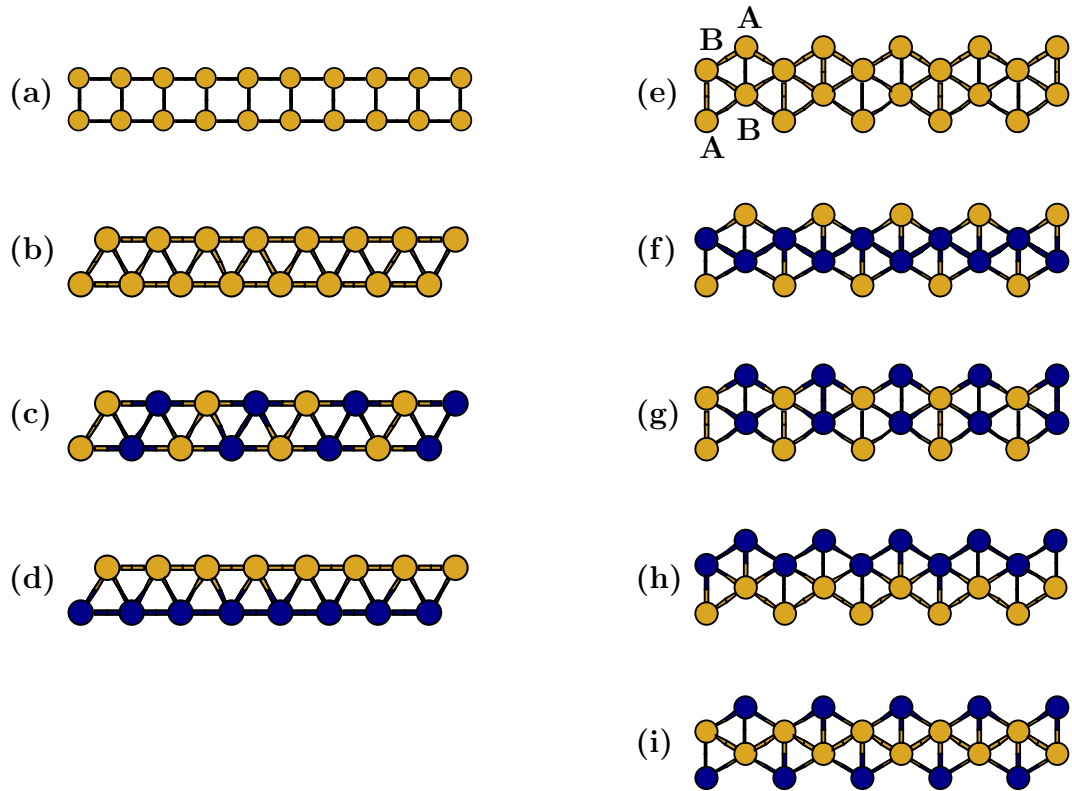


Figura 4.2: Nesta figura estão representadas as estruturas dos fios de Au e Ag estudadas neste trabalho, são elas: (a) SQ3, (b) PZ4, (c) A₁PZ4, (d) A₂PZ4, (e) PZ3+5, (f) A₁PZ3+5, (f) A₂PZ3+5, (f) A₃PZ3+5 e (g) A₄PZ3+5. No caso das ligas de Au-Ag os círculos amarelos representam os átomos de Au e os azuis os átomos de Ag.

comprimento por átomo do fio, sendo que as estruturas correspondentes aos mínimos de energia foram submetidas a uma relaxação total. No caso das ligas foi realizado apenas a relaxação total das estruturas. A figura (4.3) mostra as curvas da energia em função do comprimento por átomo do fio para o Au e a Ag. A energia na ordenada do gráfico é referente à energia do átomos isolado. Pela figura (4.3) pode-se observar que a geometria PZ3+5 é a mais estável tanto para o Au como para o Ag. A geometria SQ3 é a menos estável das três para ambos os metais.

Na tabela 4.1 são mostrados os nossos resultados para as energias por átomo, relativas à energia do átomo isolado, das diversas estruturas estudadas. Também são mostrados os comprimentos por átomo (Å/átomo) dos mínimos de energia destas estruturas e os valores do gap (eV) quando estes são observados nas estruturas de bandas. A estrutura PZ2 é estável para o Au e não o é para o Ag, como já foi discutido no capítulo anterior. No caso do Au a estrutura PZ3+5 tem uma energia 0,12 eV menor do que a PZ4, 0,26 eV menor do que a SQ3 e 0,58 eV menor do que a PZ2. Já no caso do Ag, a estrutura PZ3+5, tem uma energia 0,09 eV menor do que a PZ4 e 0,23 eV menor do que a SQ3. Outro fator que deve ser levado em conta, na estabilidade destes fios é o regime de densidade de massa em que o fio se encontra. A densidade de massa do fio é inversamente proporcional

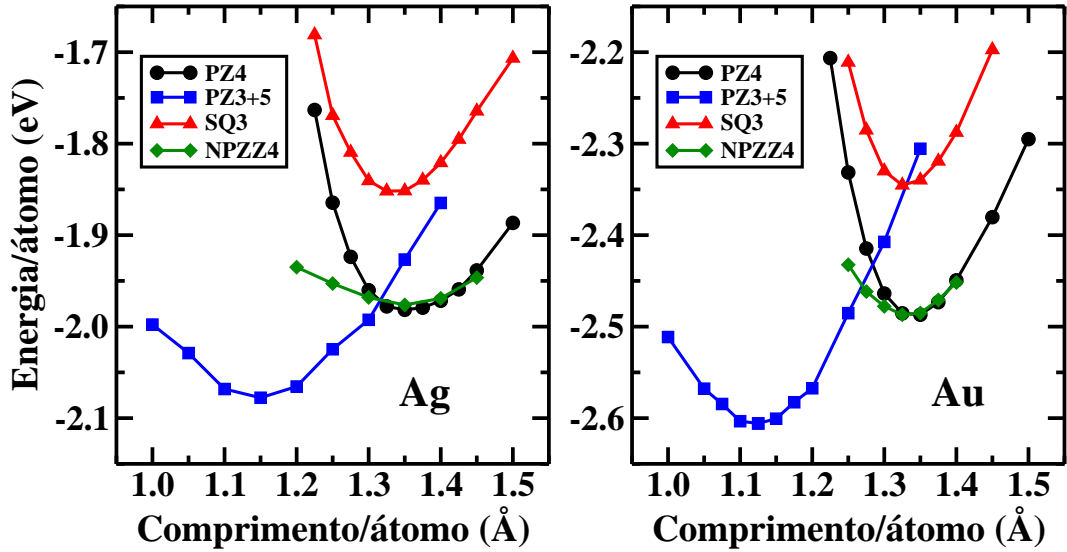


Figura 4.3: A figura mostra as curvas de energia em função do comprimento por átomo dos fios de Au e Ag puros com as geometrias SQ3 (triângulos), PZ4 (círculos), NPZZ4 (losangos) e PZ3+5 (quadrados). A energia é relativa à energia do átomo isolado.

Tabela 4.1: A tabela mostra a energia (relativa à energia do átomo isolado), comprimento por átomo do fio relaxado e a largura do gap (obtido por cálculos GGA-DFT) dos fios de Au, Ag, e da liga $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ com as diversas estruturas estudadas.

Estrutura	Energia (eV/atom)	Comprimento (Å/atom)	Gap (eV)
Ag - PZ2	-	-	-
Ag - SQ3	-1,85	1,34	0,00
Ag - PZ4	-1,99	1,35	0,00
Ag - PZ3+5	-2,08	1,14	0,78
Au - PZ2	-2,03	2,38	0,00
Au - SQ3	-2,35	1,33	0,00
Au - PZ4	-2,49	1,34	0,00
Au - PZ3+5	-2,61	1,12	1,29
A_1 PZ3+5	-1,88	1,14	1,85
A_2 PZ3+5	-1,77	1,12	0,93
A_3 PZ3+5	-1,74	1,13	1,06
A_4 PZ3+5	-1,69	1,13	0,11
A_1 PZ4	-1,71	1,33	0,59
A_2 PZ4	-1,65	1,34	0,00

ao comprimento por átomo do fio. Neste caso, o fio PZ2 do ouro está em uma região de densidade de massa menor do que as outras três estruturas. Para ambos os metais, os fios PZ4 e SQ3 estão em uma mesma região de densidade de massa enquanto que a estrutura PZ3+5 se encontra em uma região de densidade de massa maior que as duas estruturas citadas acima.

Quando se estica um fio metálico com dimensões observáveis a olho nu, o processo de afinamento do fio pode ser tratado pela mecânica dos meios contínuos. Porém, no caso

de um nanofio metálico ultra-fino, como os obtidos em experimentos de MBE, efeitos relacionados à estrutura atômica do fio e à sua natureza quântica se tornam extremamente importantes. À medida em que o nanofio metálico é esticado, observa-se nele a formação de uma constrição. Esta constrição continua se afinando no processo até se tornar um nanofio metálico ultra-fino suspenso entre duas pontas metálicas. A partir deste ponto duas situações distintas podem acontecer. Uma possibilidade é que átomos sejam retirados da ponta metálica para o fio fazendo com que o mesmo cresça em comprimento. Esta transferência de átomos da ponta metálica para o fio também poderia se dar através do deslizamento de um volume de átomos de dentro da ponta metálica para fora [47]. Neste caso, seria como puxar o fio de dentro de uma rede tridimensional de átomos para fora. Uma segunda possibilidade é que, à medida em que o nanofio ultra-fino vai sendo esticado, o seu comprimento vai aumentando gradualmente, mantendo fixa a quantidade de átomo. Desta forma, a densidade de átomos por unidade de comprimento do fio vai diminuindo e o arranjo estrutural dos átomos que formam o fio tem que se modificar para acomodar esta variação da densidade. Esta acomodação pode-se dar tanto pela variação nas distâncias de ligação como através de uma transformação estrutural para uma estrutura que seja energeticamente mais favorável para aquela densidade atômica do fio.

Caso a velocidade com a qual o afinamento ocorre seja lenta o suficiente para permitir que os sucessivos mínimos locais sejam obtidos durante o processo, a estrutura PZ3+5 torna-se provável de ser observada, pois é o mínimo de mais baixa energia para Au e Ag, nesse intervalo de densidade de massa. Neste domínio de densidades atômicas muito pequenas, ou seja, na região onde o nanofio está próximo de se tornar uma cadeia de átomos, a estrutura ZZ3+5 é a mais estável e deve ser provavelmente uma *estrutura mágica* do processo de afinamento. As *estruturas mágicas* são as que correspondem aos mínimos locais mais estáveis em uma determinada região de densidade de massa na curva da energia versus a densidade de massa [47].

Podemos também considerar a questão da estabilidade dos nanofios metálicos na situação em que um fio se encontra em um determinado mínimo local, para uma dada densidade atômica, e a tensão atuando sobre o fio flutua, devido a efeitos de temperatura ou a uma tensão aplicada, de forma a fazer com que a densidade de massa também flutue, podendo induzir uma transição entre essa estrutura e outra com densidade atômica diferente. Em tal cenário, no caso dos nanofios ultrafinos de Au e Ag, podemos estabelecer um limite superior para a barreira de energia envolvida na transição da estrutura PZ4 para a estrutura PZ3+5. Essa barreira pode ser estimada tomando-se a diferença de energia entre o mínimo de energia da estrutura PZ4 e a energia no ponto em que as curvas PZ4 e PZ3+5 se encontram na figura 4.3 (ou seja, no ponto em que as duas estruturas têm a mesma densidade atômica), adicionando-se a esta diferença a barreira de energia necessária para a transformação de PZ4 em PZ3+5, mantendo-se as duas estruturas com a mesma densidade atômica. Na figura (4.3) também estão representadas as curvas $E \times CA$

da estrutura NPZ4 para o ouro e a prata. A estrutura NPZ4 é uma versão não planar da estrutura PZ4. Esta estrutura não planar tem seus mínimos de energia em valores bem próximos aos de seus correspondentes planares, para ambos os metais. Ela se faz importante no caso do ouro pois se obtém uma barreira de energia menor para a transição da estrutura PZ4 para a PZ3+5, utilizando a estrutura com NPZ4 como mediadora. No caso da prata a barreira é estimada direto da curva PZ4. Esta barreira limite é de ~ 50 meV para o Ag e de ~ 70 meV para o Au sendo para os dois metais da mesma ordem de magnitude da temperatura ambiente.

4.2.1 Estrutura eletrônica: a abertura do gap

Os fios de Au e Ag puros com estruturas PZ4 e SQ3 são metálicos, enquanto que os nanofios com a estrutura PZ3+5 são semicondutores com gaps de 1,29 eV no caso do Au e de 0,78 eV no caso do Ag. As estruturas de bandas dos fios de Au e Ag puros são mostradas na figura 4.5, para os fios com as geometrias SQ3, PZ4 e PZ3+5. As células unitárias das estruturas SQ3 e PZ4 possuem apenas 2 átomos. Entretanto as estruturas de bandas destas estruturas, na figura 4.5, foram obtidas com 4 átomos na célula unitária. Portanto, para ambos os casos, houve um rebatimento das bandas em $\pi/2a$. Para gerar a estrutura PZ3+5 são necessários no mínimo 4 átomos na célula unitária, sendo que as estruturas de banda para esta geometria foram geradas com 4 átomos, para ambos os metais. Para fios dos dois metais, com as geometrias SQ3 e PZ4, não observamos o cruzamento das bandas com o nível de Fermi em $\pi/2a$. Este fato nos indica que o aparecimento dos gaps em ambos os metais com a geometria PZ3+5 não foi o resultado de uma transição de Peierls.

Em sistemas estendidos unidimensionalmente, como em nanofios metálicos, a transição de Peierls acontece, no caso mais simples, quando uma das bandas corta o nível de Fermi em π/na , onde a é o comprimento da célula unitária na direção do fio e n é um número inteiro. Neste caso, é vantajoso para o sistema em questão, quebrar a sua simetria translacional aumentando o tamanho da célula unitária de a para na . Um exemplo seria o de um fio linear de átomos, onde a é a distância entre os primeiros vizinhos, e uma banda cruza o nível de Fermi em $\pi/2a$. Neste caso o sistema sofreria uma dimerização, onde a célula unitária do sistema, que no fio linear tem comprimento a na direção do fio, teria comprimento de $2a$ no fio dimerizado. Com a dimerização um gap se abre na banda que cruzava o nível de Fermi em $\pi/2a$.

As geometrias SQ3 e PZ4 possuem 2 átomos na célula unitária enquanto que a geometria PZ3+5 possui 4 átomos, para ocorrer a transição de Peierls onde uma das duas primeiras geometrias se transforma na última, deveria haver uma banda em SQ3 ou em PZ4 que cruzasse o nível de Fermi em $\pi/2a$. Desta forma, uma mudança na geometria SQ3 ou

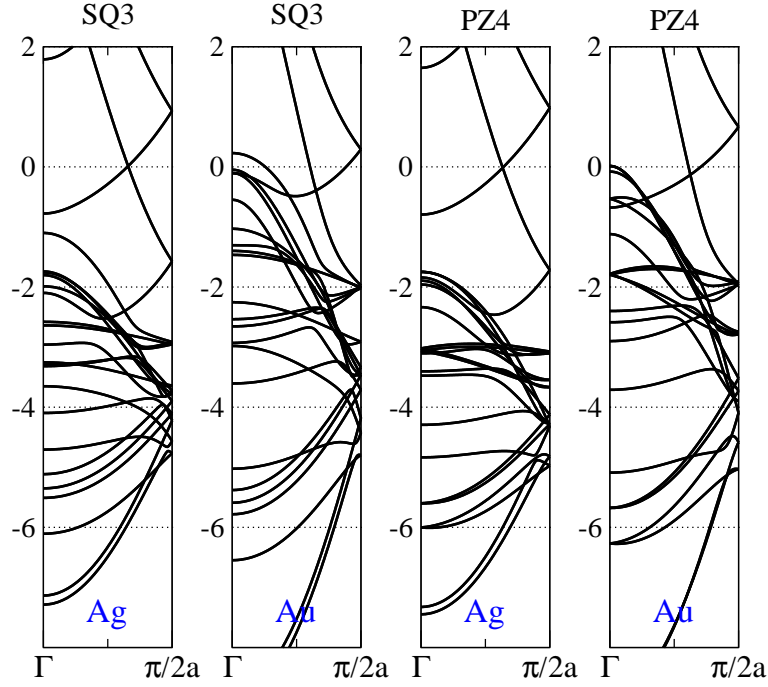


Figura 4.4: A figura mostra as estruturas de bandas dos fios de Au e Ag puros com as geometrias PZ4, calculadas para o comprimento por átomo do fio estável de PZ3+5. As estruturas de bandas foram geradas com 4 átomos na célula unitária.

PZ4 que dobrasse o período de uma destas estruturas poderia ser induzida, abrindo o gap em $\pi/2a$, e caracterizando uma transição de Peierls. A figura 4.4 mostra a estrutura de bandas dos fios SQ3 e PZ4 de Au e de Ag puros, calculados com o mesmo comprimento por átomos dos fios PZ3+5 estáveis destes dois metais. As estruturas de bandas destes fios foram gerados com o período dobrado, com 4 átomos na célula unitária. Pela figura podemos observar que as bandas não cruzam o nível de Fermi em $\pi/2a$, como se deveria esperar para uma transformação do fio SQ3 ou PZ4 no fio PZ3+5. Desta forma, podemos afirmar que natureza semicondutora da estrutura PZ3+5 não se deve a uma transição de Peierls e sim a efeitos na estrutura de bandas que serão discutidos mais adiante.

A figura 4.6 mostra as projeções das densidades de estados sobre os orbitais atômicos (PDOS) para os orbitais s , p e d , somadas sobre os átomos equivalentes da célula unitária, para os fios de Au e Ag puros com as estruturas PZ4 e PZ3+5. Desta maneira podemos comparar as PDOS dos fios com as suas respectivas estruturas de bandas e então analisarmos as contribuições dos orbitais de cada átomo à estrutura de banda. Para os fios com a geometria PZ4, tanto o de Au quanto o de Ag, temos duas bandas cortando o nível de Fermi, sendo que uma corta o nível de Fermi em $1/4$ da zona de Brillouin e a outra em $3/4$. Em ambos os metais, a banda que corta o nível de Fermi em $1/4$ da zona de Brillouin é uma banda quase que puramente s , enquanto que a banda que corta em $3/4$, é uma banda hibridizada $s-d$ com caráter predominantemente d .

O efeito relativístico, que é mais forte no Au do que no Ag, e que tem como consequência

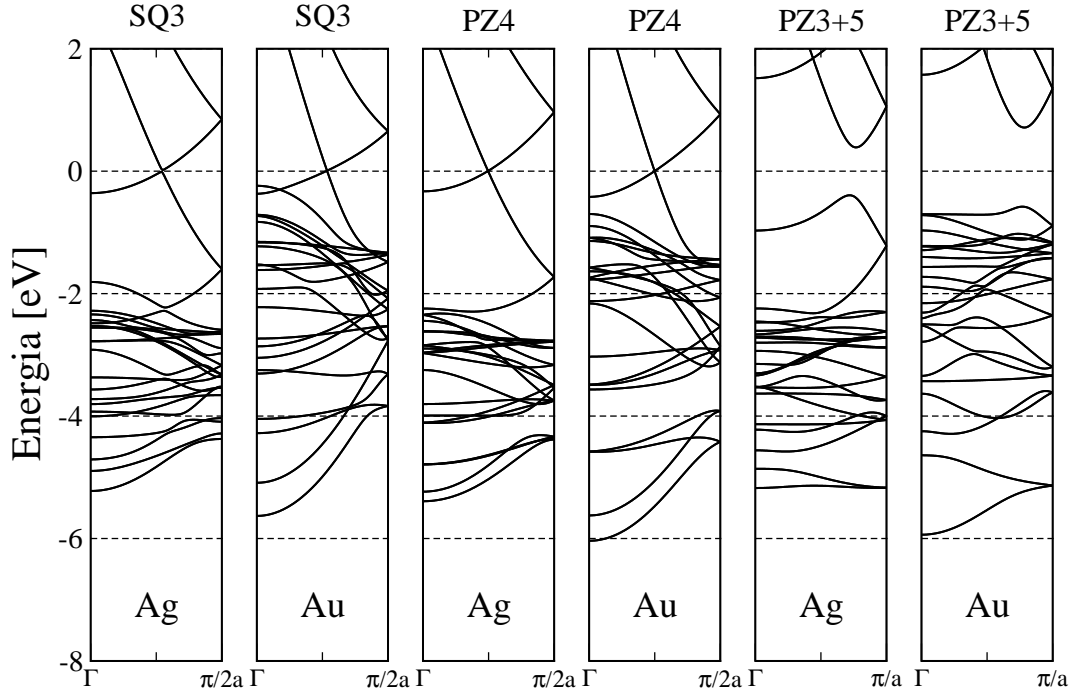


Figura 4.5: A figura mostra as estruturas de bandas dos fios metálicos planares de Au e Ag puros com as geometrias SQ3, PZ4 e PZ3+5. As estruturas de bandas foram geradas com 4 átomos na célula unitária.

a diminuição da energia dos orbitais s em relação aos orbitais d , faz com que a natureza da hibridização $s-d$ nas bandas seja diferente no Au e no Ag. No caso do Ag, onde o efeito relativístico é menor, os orbitais s têm energia maior em relação aos orbitais d , e isto se reflete na estrutura eletrônica, onde as bandas com caráter s estão em uma região de energia mais alta do que as bandas d . Já no caso do Au, o efeito relativístico mais forte faz com a energia dos orbitais s diminuam em relação aos orbitais d , e isto se reflete na estrutura eletrônica, fazendo com que as bandas que possuem caráter s diminuam em energia aumentando a hibridização $s-d$. Este efeito explica o fato de o pseudo-gap na região abaixo do nível de Fermi ser bem maior no Ag do que no Au, como é possível verificar pela figura 4.6. Os picos na PDOS dominados pelas bandas d são bem mais profundos em relação ao nível de Fermi no Ag do que no Au, onde a banda d se hibridiza com a banda s logo abaixo de E_f

A estrutura PZ3+5 possui 4 átomos na célula unitária e dois sítios distintos, sendo um de coordenação 3 e o outro de coordenação 5. A presença de sítios com diferentes coordenações modifica a estrutura de bandas nos fios de Au e de Ag. Nos dois metais, os picos da densidade de estados dominados pelos sítios tri-coordenados sofrem um deslocamento para cima em energia, enquanto que os picos dominados pelos sítios penta-coordenados sofrem um deslocamento para baixo em energia, como se pode observar pela figura 4.6. Observa-se a abertura de um gap na estrutura de bandas dos dois metais. No caso do Ag, onde os picos das bandas com caráter d estão mais fundos em energia, o gap está situado entre duas bandas quase puramente s (mais os orbitais p de polarização). O

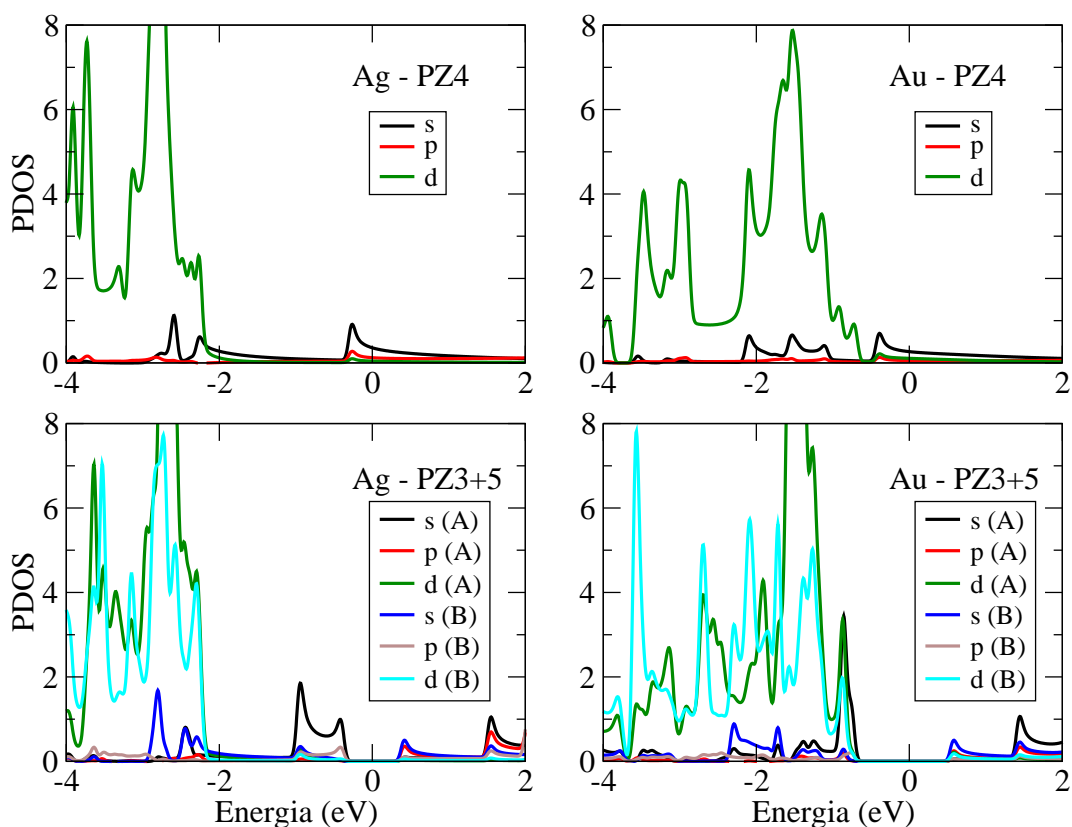


Figura 4.6: A figura mostra as projeções da densidade de estados (PDOS) para os fios de Au e Ag puros com as geometrias PZ4 e PZ3+5. A densidade de estados está projetada sobre os orbitais atômicos s , p e d e somada sobre os átomos que ocupam sítios equivalentes. Os sítios A (tri-coordenados) e os sítios B (penta-coordenados), da estrutura PZ3+5, são mostrados na figura 4.2(e)

topo da banda de valência (HOMO) é constituída por orbitais ligantes que têm um forte caráter s , proveniente principalmente dos átomos tri-coordenados. O fundo da banda de condução (LUMO) é uma banda anti-ligante também com forte caráter s , porém este proveniente dos átomos penta-coordenados. Na figura 4.6, podemos observar que a banda ligante devido aos átomos penta-coordenados está abaixo da banda HOMO, enquanto que a banda anti-ligante devido aos átomos tri-coordenados está acima da banda LUMO. O mecanismo de abertura de gap na estrutura PZ3+5 de Au é similar ao do Ag. Porém, o efeito relativístico mais intenso no Au aumenta significativamente a hibridização $s-d$ na banda HOMO, sendo que o caráter d da hibridização vem dos dois tipos de sítios (com predominância do sítio de coordenação 5).

4.2.2 As ligas Au-Ag

Discutiremos nesta seção as ligas Au-Ag dos fios PZ4 e PZ3+5. As estruturas de bandas dos fios da liga Au-Ag, com as geometrias PZ4 e PZ3+5, são mostradas na figura 4.7. Todas as estruturas foram geradas com 4 átomos na célula unitária, com uma composição de 50% para cada metal. Desta forma, foi possível obter duas estruturas distintas para a

geometria PZ4 e quatro estruturas distintas para a geometria PZ3+5. A estrutura A_1 PZ4 tem energia menor do que a A_2 PZ4, como podemos observar pela tabela 4.1. A diferença de energia entre as duas estruturas é de 0,06 eV/átomo. Observamos na estrutura A_1 PZ4 a abertura de um gap de 0,59 eV, o que não foi observado na estrutura A_2 PZ4. Para os fios da liga Au-Ag com a geometria PZ3+5, observamos o aparecimento de um gap em todas as estruturas. A estrutura A_1 PZ3+5 foi a que apresentou o maior gap entre todas as ligas estudadas, além de ser a mais estável entre todas. A liga com o menor gap foi a A_4 PZ3+5, que também é a liga menos estável entre as de estrutura PZ3+5. Porém, o fio A_2 PZ4 é o que tem a maior energia entre todas as ligas Au-Ag estudadas, sendo também a única estrutura metálica. Pode-se dizer, observando a tabela 4.1, que existe uma tendência geral: a estabilidade da liga está relacionada ao tamanho do gap. Na figura 4.8 são mostradas as projeções da densidade de estados (PDOS) nos orbitais s , p e d para cada elemento, somadas sobre os sítios equivalentes.

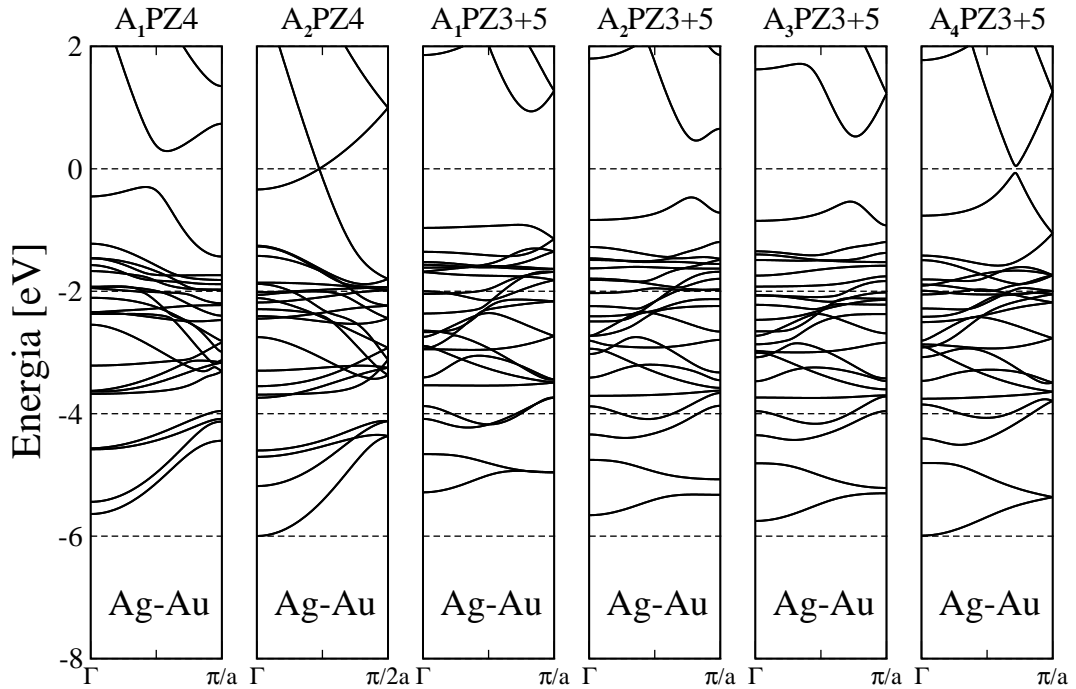


Figura 4.7: A figura mostra as estruturas de bandas dos fios metálicos planares da liga $Au_{0,5}-Ag_{0,5}$ com as geometrias PZ4 e PZ3+5. As estruturas de bandas foram geradas com 4 átomos na célula unitária.

Na PDOS da estrutura A_1 PZ4 podemos observar que o topo da banda de valência (HOMO) tem um caráter predominantemente s com uma contribuição maior dos átomos de Au, além de uma pequena hibridização com os orbitais d principalmente dos átomos de Ag. O fundo da banda de condução (LUMO) é uma banda quase que puramente s , com uma contribuição maior dos átomos de Ag. Podemos observar na PDOS desta estrutura uma razoável superposição dos estados com caráter d do Au e do Ag, sendo que o pico

mais pronunciado dos orbitais d do Ag está abaixo do pico do Au, o que é justificado pelo efeito relativístico. Como o efeito relativístico nestes fios também leva a uma diminuição na distância em energia entre as bandas s e d para o Au, em relação ao Ag, um gap se abre entre as bandas s do Au e do Ag. No Au, a banda s se superpõe à banda d e é parte da banda de valência hibridizada, enquanto que a banda s de Ag constitui a banda de condução.

Diferentemente do que aconteceu na estrutura A_1PZ4 , na A_2PZ4 não observamos a abertura de um gap no nível de Fermi. Examinando a PDOS desta estrutura, nota-se que neste caso não houve separação entre as bandas s do Au e do Ag. Os orbitais s do Au e do Ag na região do nível de Fermi não se separaram em energia e estão bastante misturados nas bandas que cruzam o nível de Fermi. Neste caso o efeito relativístico se fez presente deslocando em energia os orbitais d do Au e do Ag, um em relação ao outro, em vez dos orbitais s como no caso anterior. A PDOS dos orbitais d do Au está bem mais próxima do nível de Fermi do que a do Ag.

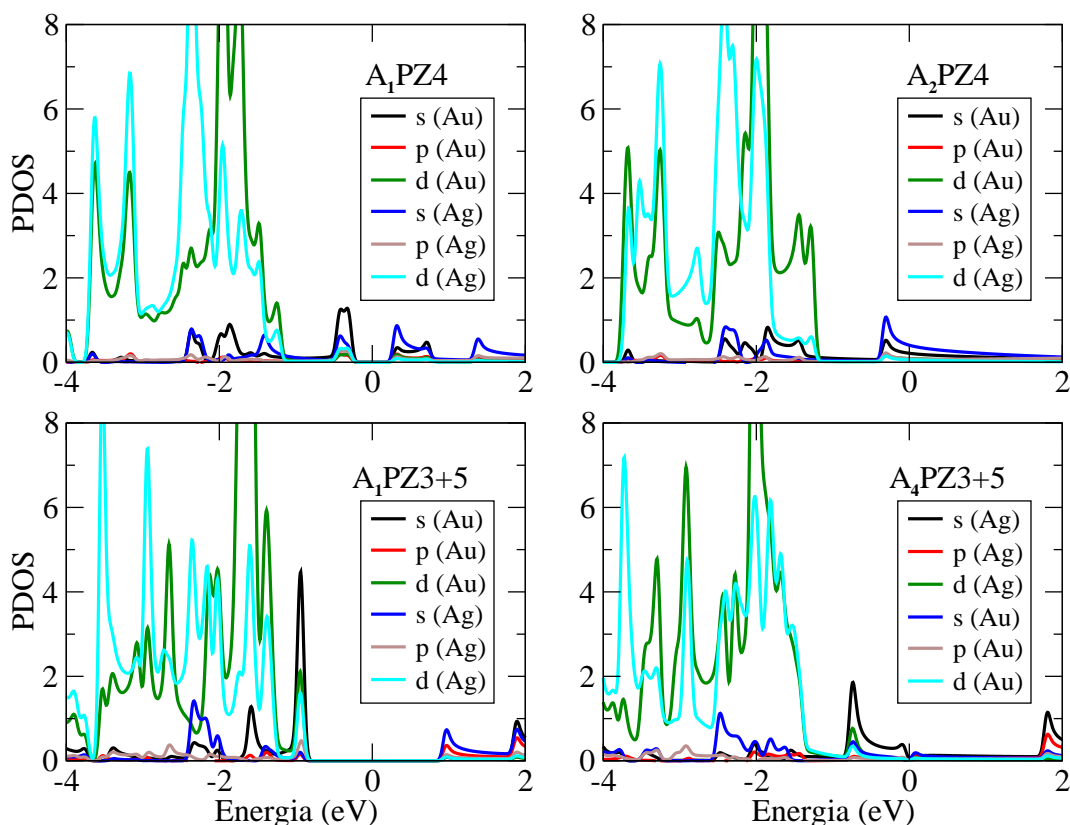


Figura 4.8: A figura mostra as projeções da densidade de estados (PDOS) para os fios da liga $Au_{0,5}Ag_{0,5}$ com as estruturas A_1PZ4 , A_2PZ4 , A_1PZ3+5 e A_4PZ3+5 . A densidade de estados está projetada sobre os orbitais atômicos s , p e d e somada sobre os átomos do mesmo elemento que ocupam sítios equivalentes.

Para as ligas Au-Ag com a geometria PZ3+5, a estrutura de menor energia é a $A_1\text{PZ3+5}$, onde os átomos de Au estão localizados nos sítios tri-coordenados enquanto os átomos de Ag estão localizados nos sítios de penta-coordenados. Esta estrutura é também a que possui o maior gap entre todas as ligas. A liga Au-Ag com a geometria PZ3+5 com a maior energia é a estrutura $A_4\text{PZ3+5}$, onde o Au e o Ag invertem suas posições em relação à estrutura $A_1\text{PZ3+5}$. Esta estrutura é a que tem o menor gap entre as todas as ligas com a geometria PZ3+5. Mais uma vez o efeito relativístico se manifesta, favorecendo energeticamente estruturas com o Au ocupando os sítios de menor coordenação enquanto que o Ag ocupa preferencialmente os sítios de maior coordenação.

Os gaps de energia destas duas estruturas podem ser estimados com bastante acuidade através do HOMO e do LUMO dos fios PZ3+5 de Au e Ag puros. O HOMO é dominado nos dois metais pelos sítios tri-coordenados e o LUMO pelos sítios penta-coordenados. Além disso, no Au o HOMO e o LUMO estão mais fundos em energia do que o HOMO e o LUMO do Ag, graças ao efeito relativístico. Desta forma, a liga com a geometria PZ3+5 terá um maior gap quando o Au ocupar os sítios tri-coordenados, onde teremos o HOMO mais fundo, e o Ag ocupar os sítios penta-coordenados, onde teremos o LUMO com uma energia mais alta. Esta é justamente a estrutura $A_1\text{PZ3+5}$ que possui o maior gap. Para obter o menor gap para a geometria PZ3+5, basta inverter as posições do Au com o Ag. Desta forma teremos um HOMO mais alto em energia e um LUMO mais fundo em energia. Este é o caso da estrutura $A_4\text{PZ3+5}$.

Concluindo, de uma maneira geral, observamos que nas ligas $\text{Au}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$ existe uma relação entre estabilidade da liga e o tamanho do gap, favorecendo estruturas com gaps maiores, dado que a estrutura $A_1\text{PZ4}$ possui um gap significativamente maior que a estrutura $A_4\text{PZ3+5}$ e é a mais estável das duas, apesar da geometria PZ3+5 ser mais favorável que a estrutura PZ4 para ambos os metais.

4.3 Conclusão:

Neste trabalho apresentamos uma nova estrutura para fios de Au e Ag com uma densidade linear de massa próxima a de cadeias de átomos e de fios destes metais observados experimentalmente. Esta nova estrutura é a mais estável para estas densidades, que variam de 0,7 até 1 átomos/Å, e é semicondutora para o Au e o Ag. Também estudamos a liga de $\text{Au}_{0,5}\text{Ag}_{0,5}$ desta estrutura com quatro configurações distintas na distribuição dos átomos de Au e Ag. As ligas Au-Ag estudadas também são semi-condutoras e observamos para estes fios uma certa tendência geral da estabilidade da estrutura com o tamanho do gap, sendo que quanto maior o gap mais estável é a estrutura em relação às outras configurações.

Capítulo 5

Fios Metálicos: Nanotubos e Nanofios

5.1 Introdução

Nanofios de Au formados por multicamadas de nanotubos coaxiais foram observados experimentalmente através de microscopia de transmissão de elétrons [12]. Nanotubos ocos formados por uma única camada de átomos de Au [13] e de Ag [14] também foram observados experimentalmente através de microscopia de transmissão de elétrons. Rodrigues *et al.* [4] estudaram a alongação de nanofios de prata utilizando microscopia de transmissão de elétrons de alta resolução (HRTEM) seguindo o procedimento sugerido por Kondo e Takayanagi [48]. Através do HRTEM foram obtidas imagens bidimensionais das estruturas do nanofio enquanto ele se alongava. Em outro experimento utilizando o método *mechanically controllable break junctions* (MCBJ) [49] foram obtidas curvas de condutância em função do tempo durante a alongação de nanofios de prata. Utilizando 500 destas curvas, foi gerado um histograma de ocorrência de cada valor de condutância (histograma global). Foram observados picos de condutância em $1G_0$, $\sim 2,4G_0$ e $\sim 4G_0$, onde $G_0 = 2e^2/h$. Foram realizados também na referência [49] cálculos teóricos de condutância para alguns nanofios com estruturas relacionadas a imagens observadas pelo (HRTEM). Relacionando os cálculos teóricos de condutância com os dados experimentais, os autores observaram que os picos de condutância no histograma global são determinados pelas estruturas com maior recorrência no experimento. Desta forma a descrição atômica e estrutural dos nanofios em nanojunções é de fundamental importância para se entender o comportamento do transporte quântico nas nanoestruturas metálicas.

As imagens bidimensionais das estruturas dos nanofios metálicos obtidas pelo HRTEM oferecem uma projeção dos átomos na direção do observador. Desta forma, se o nanofio for observado de apenas uma direção fica impossível ter absoluta certeza de como é a estrutura tridimensionalmente. Algumas estruturas são indistinguíveis entre si até mesmo se as observarmos de duas direções perpendiculares entre si e perpendiculares à direção do fio. Nestes casos, cálculos teóricos são de grande valia para auxiliar na identificação das estruturas que são observadas experimentalmente.

Dayong Cheng *et al* [47] estudaram nanofios de prata na direção [110] com diversas estruturas diferentes. Neste trabalho foi obtido um gráfico com a energia por átomo das diversas estruturas em função da densidade linear de átomos do fio (N/L); onde N é o número de átomos por célula unitária do fio e L é o comprimento da célula unitária da direção do fio. No processo de afinamento, o nanofio vai reduzindo a sua densidade linear de átomos. Enquanto reduz sua densidade linear, o nanofio supostamente toma com uma maior frequência a forma da estrutura de menor energia para aquela densidade. Isto se considerarmos que o processo seja suficientemente lento de forma a permitir que os sucessivos mínimos locais sejam obtidos. Estas estruturas correspondem a mínimos locais na superfície de energia potencial. Jianming Jia *et al* [50] estudaram nanofios infinitos de prata utilizando um algoritmo genético com um potencial empírico para procurar por estruturas mais estáveis. Cálculos de funcional da densidade foram utilizados para testar a estabilidade energética destas estruturas. Todas as estruturas obtidas neste processo são derivadas do bulk fcc na direção [110].

Torna-se interessante então comparar energeticamente os nanofios [110] com outras estruturas (como por exemplo nanotubos) para verificarmos como estas estruturas competem entre si. Tosatti *et al.* [51] estudaram através de cálculos de primeiros princípios nanofios de Au e de Ag formados por nanotubos (n, m) com uma fileira central de átomos. Nos últimos anos alguns trabalhos teóricos foram publicados estudando nanotubos de Au [52, 53, 54] e de Ag [55]. Em particular, Gu e Gong [56] estudaram a transição de nanotubos de Au com estrutura (n,n) para a estrutura $(2n,n)$ via compressão. Neste capítulo, apresentamos resultados de um estudo da estabilidade e estrutura eletrônica de diversas estruturas distintas de nanofios de Au e Ag, compreendendo uma faixa de densidades atômicas de 1,1 a 5,1 átomos/Å. As estruturas consideradas são derivadas das redes fcc e hcp, nanotubos, além de algumas estruturas consideradas na literatura. Neste trabalho introduzimos estruturas que são resultados do facetamento das paredes de nanotubos não quirais, sendo que esta estrutura é mais estável que os nanotubos que as originaram.

5.2 Nanotubos e nanofios de Au e Ag puros: geometrias

Nesta seção apresentamos diversas geometrias de nanofios e nanotubos que foram utilizadas como estruturas iniciais em cálculos de primeiros princípios. Estes nanotubos e nanofios são infinitos e têm a periodicidade da célula unitária que os gerou. Para estas geometrias, foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para estruturas de Au e Ag puros. Em nossos cálculos, geometrias sofreram relaxações estruturais dos vetores da rede de Bravais e dos vetores da base. As relaxações estruturais se processaram até que as forças entre os átomos fossem menores que $0.003\text{eV}/\text{Å}$, e a pressão na rede fosse menor que 0.01 GPa.

Supercélulas foram utilizadas como modelo para descrever os nanotubos e nanofios. Para cada estrutura calculada foi gerada uma célula unitária com N átomos que se repete infinitamente na direção do fio. Nas outras duas direções perpendiculares à direção do fio, a célula unitária tem dois vetores perpendiculares entre si com 25\AA de comprimento que previnem os infinitos fios paralelos entre si de interagirem.

5.2.1 Nanofios de empilhamento FCC

Nanofios de Ag com grande razão de aspecto observados experimentalmente são frequentemente estruturas derivadas da rede (fcc) com empilhamento na direção [110] [4]. As estruturas dos nanofios derivadas de uma rede fcc com este empilhamento estudados neste trabalho são mostradas na figura (5.1). A estrutura atômica destes fios pode ser gerada pela repetição periódica, na direção [110], do empilhamento de dois grupos átomos coplanares, um dos grupos com m átomos e o outro com n . A disposição dos átomos em cada um dos dois grupos é a mesma do plano (110) da rede fcc. A notação $\text{fcc}(n/m)_l$ é utilizada para identificar as diversas estruturas de nanofios com este empilhamento fcc [47], onde o índice l , introduzido por nós neste trabalho, serve para diferenciar as diversas geometrias que podem ser geradas com os grupos de n e m átomos. Caso um determinado nanofio com n e m átomos tenha apenas uma estrutura, o índice l é suprimido, como no caso do fio $\text{fcc}(2/2)$.

A figura (5.3) mostra como é possível construir as estruturas da figura (5.1) a partir de um corte do bulk (fcc) na direção [110]. Neste caso, o plano representado pelos átomos indexados pelas letras (A,B,C,D,E,F,G,H) é um plano (111), sendo que o eixo do fio está na direção [110]. Uma célula unitária contendo uma seleção de átomos apropriada deste plano (111) é suficiente para descrever um fio [110]. O fio é gerado repetindo-se esta célula unitária infinitas vezes na direção do eixo do fio, ou seja, na direção [110].

Desta forma, ao escolhermos os átomos (A,B,C,E) do plano (111) da figura (5.3) temos a célula unitária do fio $\text{fcc}(2/2)$ da figura (5.1). As células unitárias dos fios $\text{fcc}(3/2)$, $\text{fcc}(3/3)_1$, $\text{fcc}(3/3)_2$, $\text{fcc}(4/2)_1$ e $\text{fcc}(4/3)$ podem ser obtidas selecionando respectivamente os grupos de átomos (A,B,C,D,E), (A,B,C,D,E,G), (B,C,D,E,F,H), (A,B,C,D,E,F) e (B,C,D,E,F,G,H). A figura (5.2) mostra as estruturas dos fios $\text{fcc}(4/4)$, $\text{fcc}(5/5)_{ab}$, $\text{fcc}(5/7)$ e $\text{fcc}(8/6)$. Estes fios, com exceção do $\text{fcc}(5/5)_{ab}$, também têm suas estruturas derivadas de uma rede fcc com o eixo do fio na direção [110]. O fio $\text{fcc}(5/5)_{ab}$ foi introduzido para o Ag por Jianming *et al.* [50]. A estrutura deste fio é bastante parecida com a estrutura do fio $\text{fcc}(5/5)$ que é também um fio com a estrutura derivada da rede fcc. Para gerar a estrutura do fio $\text{fcc}(5/5)_{ab}$ a partir da do fio $\text{fcc}(5/5)$ basta deslocar uma determinada cadeia de átomos deste último de $a/2$ na direção do fio, onde a é a distância entre os átomos nessa direção.

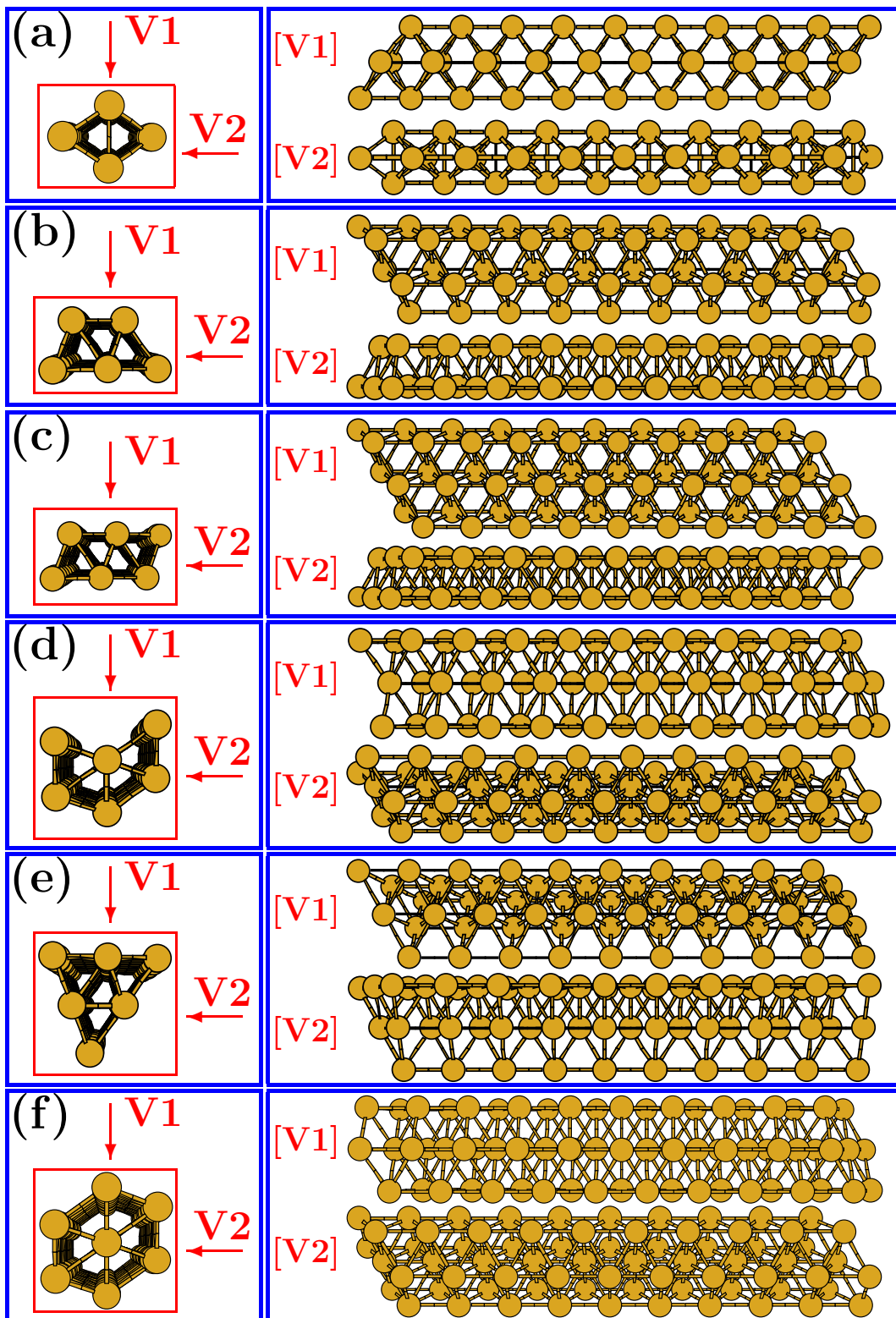


Figura 5.1: A figura mostra as estruturas dos nanofios sendo estas derivadas da rede fcc na direção [110]. Dentro dos retângulos vermelhos pode-se ter uma visão dos nanofios na direção de seu eixo. V1 e V2 mostram duas vistas dos nanofios perpendiculares entre si e perpendiculares à direção axial do fio. As estruturas mostradas na figura são: (a) fcc(2/2); (b) fcc(3/2); (c) fcc(3/3)₁; (d) fcc(3/3)₂; (e) fcc(4/2)₁; (f) fcc(4/3).

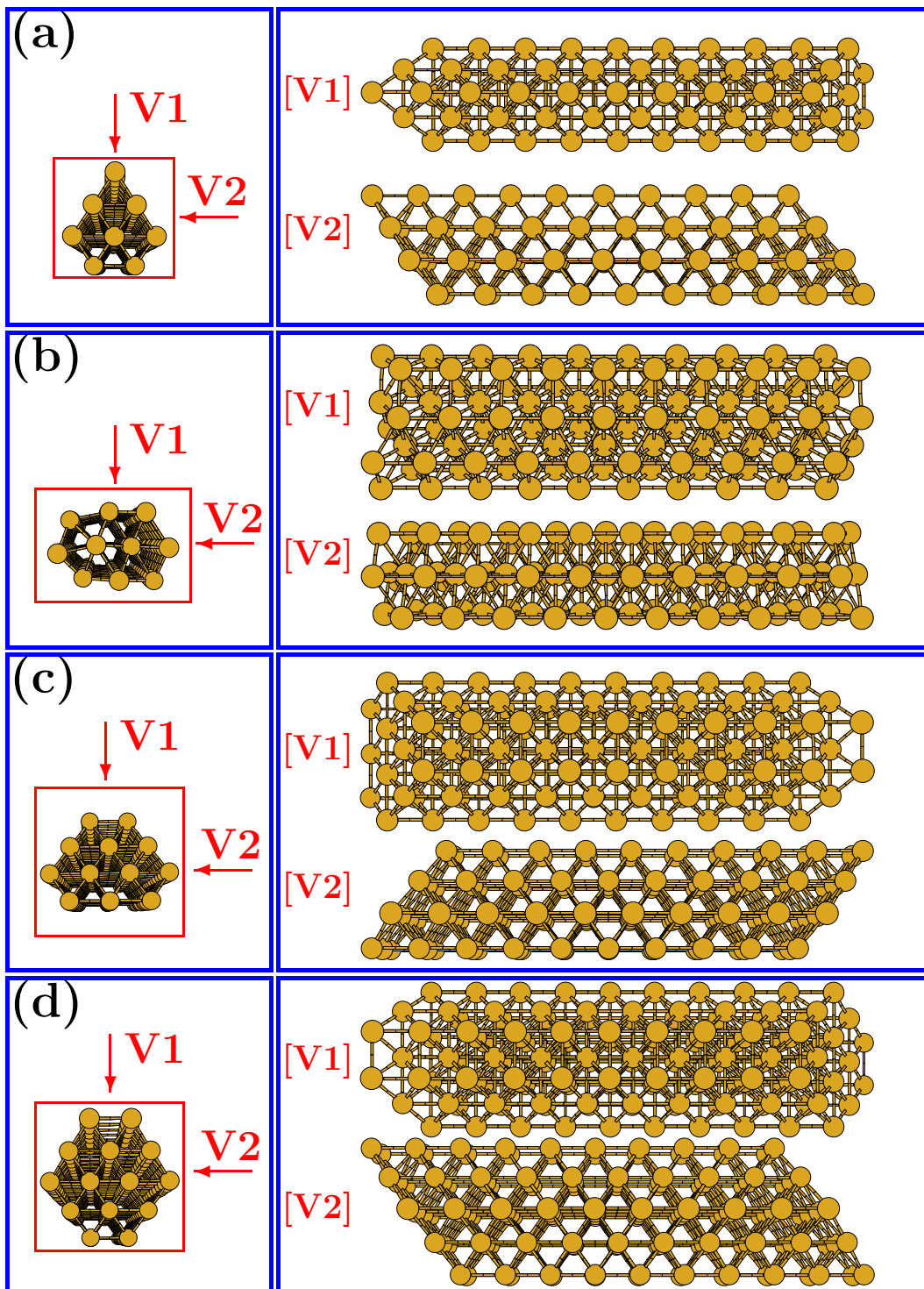


Figura 5.2: A figura mostra as estruturas dos nanofios sendo estas derivadas da rede fcc na direção $[110]$. Dentro dos retângulos vermelhos pode-se ter uma visão dos nanofios na direção de seu eixo. V1 e V2 mostram duas vistas dos nanofios perpendiculares entre si e perpendiculares à direção axial do fio. As estruturas mostradas na figura são: (a) $fcc(4/4)$; (b) $fcc(5/5)_{ab}$; (c) $fcc(5/7)$; (d) $fcc(8/6)$.

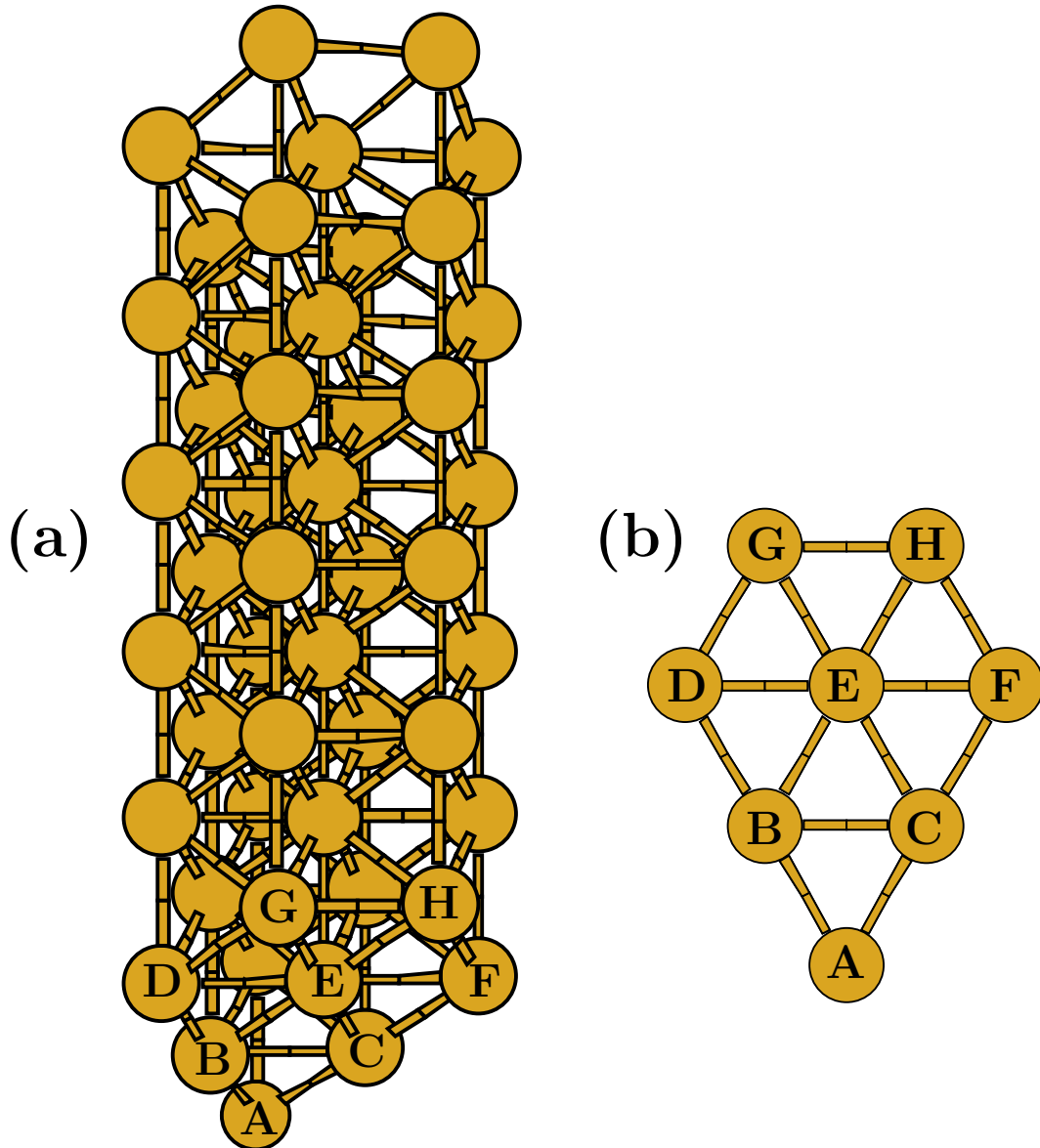


Figura 5.3: A figura mostra na letra (a) um nanofio que tem sua estrutura derivada de uma rede fcc com o eixo do fio na direção $[110]$. O plano formado pelos átomos indexados pelas letras (A,B,C,D,E,F,G,H), mostrado na letra (b) da figura, tem a configuração atômica do plano (111) da rede fcc. Para gerar a célula unitária dos nanofios da figura 5.1 basta escolher de maneira apropriada os átomos do plano (A,B,C,D,E,F,G,H), e para gerar o nanofio a partir desta célula unitária basta repetir esta célula na direção do fio. O fio 5.1(a) pode ser gerado a partir dos átomos (A,B,C,E). Da mesma forma os fios 5.1(b), (c), (d) e (e) podem ser gerados respectivamente a partir dos átomos (A,B,C,D,E), (A,B,C,D,E,G), (B,C,D,E,F,H) e (A,B,C,D,E,F).

5.2.2 Nanofios de empilhamento HCP

Nanofios de Au e Ag com estruturas derivadas da estrutura hcp do bulk também foram estudados neste trabalho. As geometrias hcp são mostradas na figura (5.4). Estes fios estão na direção [001] e são formados pelo empilhamento de átomos dos planos (0001) segundo o índice de Miller. A figura (5.5) mostra como podemos obter as geometrias da figura (5.4) do bulk hcp. A figura 5.5(a) mostra um corte no bulk hcp que gera o nanofio na direção [001]. A célula unitária deste fio está representada na mesma figura, em cinza escuro. Ela é formada pelo empilhamento de dois planos A e B perpendiculares à direção do fio, mostrados na figura 5.5(b).

Os átomos do plano A são indexados pelas letras (A,B,C,D,E,F,G,H,I,J) enquanto que os átomos do plano B são indexados pelas letras (A',B',C',D',E',F',G',H',I',J'). Selecionando os átomos (A,B,C,E) do primeiro plano e (A',B',C',E') do segundo temos os átomos da célula unitária do fio hcp(4/4) mostrado na figura (5.4). Podemos então gerar a célula unitária de todos os fios da figura (5.4) quando selecionando os átomos da figura (5.5) da maneira correta, ou seja: os átomos (A,B,C,E,F) e (A',B',C',E',F') geram o fio hcp(5/5)₁; os átomos (B,D,E,G,H) e (B',C',D',E',H') geram o fio hcp(5/5)₂; os átomos (A,B,C,D,E,H) e (A',B',C',D',E',H') geram o fio hcp(6/6)₁; os átomos (B,C,D,E,F,I) e (B',C',D',E',F',I') geram o fio hcp(6/6)₂; e por fim os átomos (A,B,C,D,E,F) e (A',B',C',D',E',F') geram o fio hcp(6/6)₃.

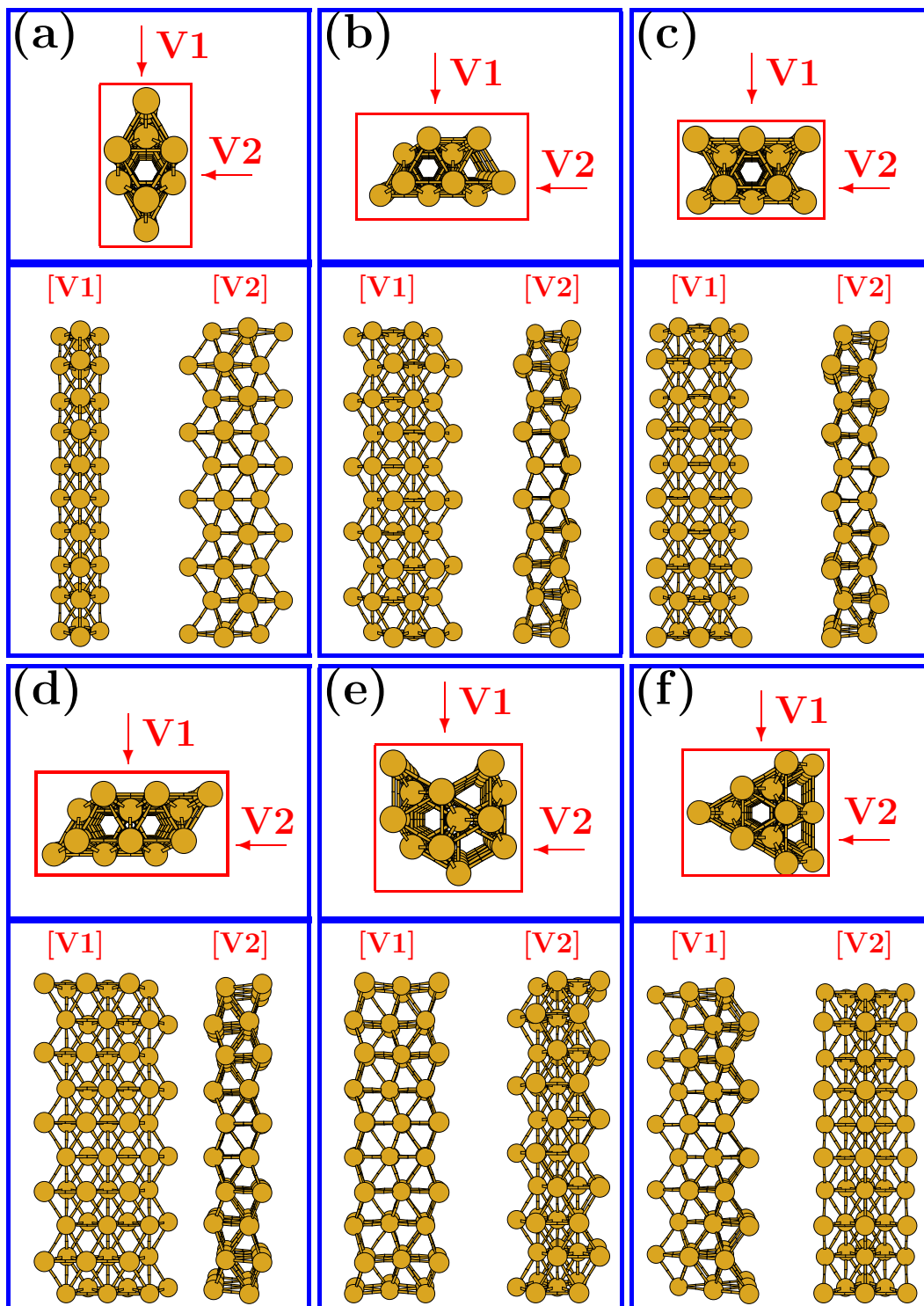


Figura 5.4: A figura mostra as geometrias de nanofios com estruturas derivadas de uma rede hcp com o eixo do fio na direção $[001]$. Dentro dos retângulos vermelhos têm-se uma visão dos fios na direção seu eixo. V1 e V2 mostram duas vistas dos fios perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo do fio. As estruturas mostradas na figura são: (a) hcp(4/4), (b) hcp(5/5)₁, (c) hcp(5/5)₂, (d) hcp(6/6)₁, (e) hcp(6/6)₂ e (f) hcp(6/6)₃.

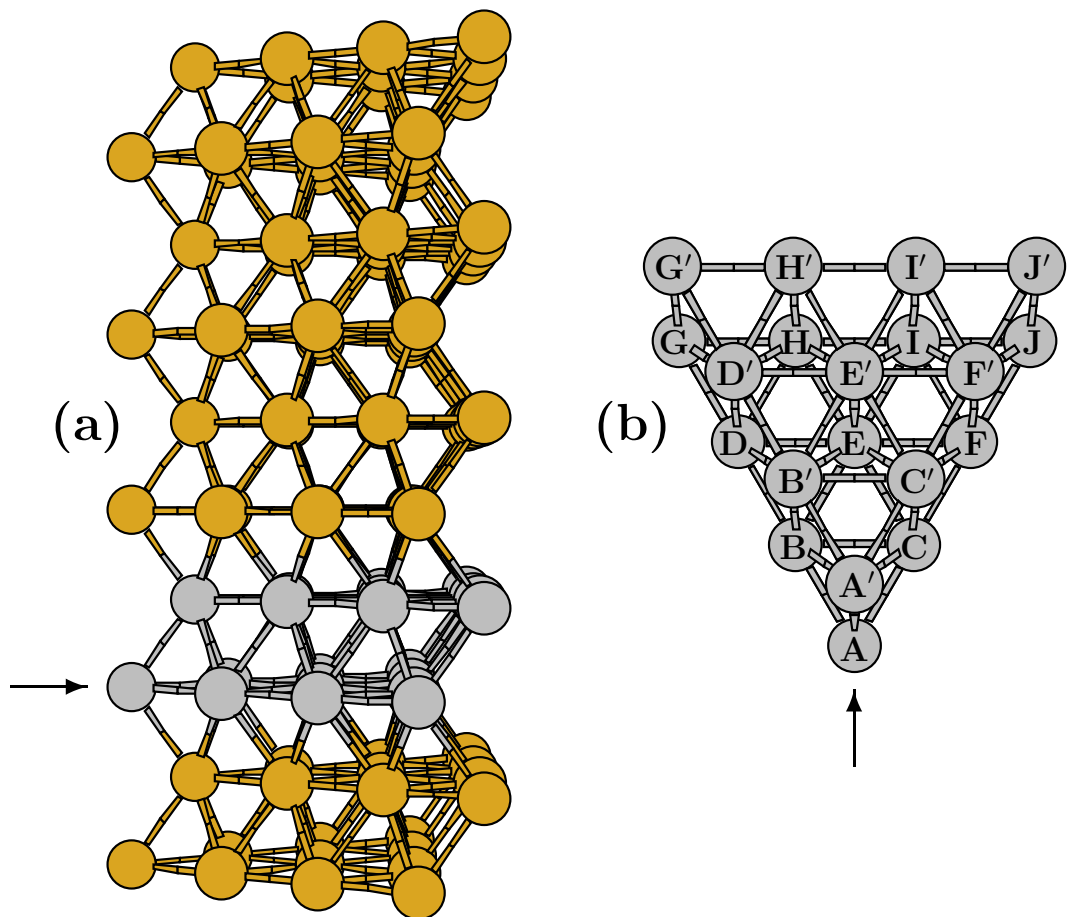


Figura 5.5: Na letra (a) da figura é mostrado um nanofio cuja estrutura é derivada da rede hcp, sendo que o eixo do fio está na direção $[001]$. Nesta mesma figura pode-se observar em cinza os átomos que formam a célula unitária geradora do fio. Na letra (b) da figura esta célula unitária é mostrada isoladamente. Ela é formada por dois planos de átomos (0001) empilhados na direção $[001]$. Um dos planos tem os seus átomos indexados pelas letras (A,B,C,D,E,F,G,H,I,J) enquanto no segundo plano os átomos são indexados pelas mesmas letras seguidas de hífen: $(A',B',C',D',E',F',G',H',I',J')$. Escolhendo apropriadamente os átomos dos dois planos citados acima podemos gerar a célula unitária dos fios da figura (5.4). Para obter o fio a partir da célula unitária basta repeti-la infinitamente na direção do fio. Selecionando os átomos (A,B,C,E) e (A',B',C',E') temos a célula unitária do fio da figura 5.4(a). Para gerar a célula unitária dos outros fios da figura 5.4, deve-se escolher os seguintes átomos: (A,B,C,E,F) e (A',B',C',E',F') geram o fio da letra (b); (B,D,E,G,H) e (B',C',D',E',H') geram o fio da letra (c); (A,B,C,D,E,H) e (A',B',C',D',E',H') geram o fio da letra (d); (B,C,D,E,F,I) e (B',C',D',E',F',I') geram o fio (e); e (A,B,C,D,E,F) e (A',B',C',D',E',F') geram o fio da letra (f).

5.2.3 Nanotubos

Através de cálculos de primeiros princípios, Senger *et al.* [57] estudaram nanotubos quirais formados de uma única camada de ouro. Eles observaram que os nanotubos são estáveis tanto suspensos entre pontas metálicas, quanto isolados. Os nanotubos quirais podem ser gerados a partir de um plano formado por uma rede triangular de átomos. Este plano tem a mesma geometria do plano (111) de uma rede fcc, como podemos observar pela figura (5.6). Para gerar um nanotubo quiral basta enrolar este plano em um cilindro de raio R . A geometria do nanotubo que se obtém deste processo depende da direção, no plano, que se escolhe para enrolar o tubo. Esta direção é definida pelos índices n e m que também definem o raio R do tubo. Os diversos nanotubos são então indexados pela notação (n, m) como no caso dos nanotubos de carbono. Os vetores da rede de Bravais \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da rede triangular átomos da figura (5.6) podem ser escritos como:

$$\vec{a}_1 = -\frac{a}{2}\hat{x} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{y} \quad e \quad \vec{a}_2 = a\hat{x}, \quad (5.1)$$

onde a é a distância entre os átomos: $a = |\vec{a}_1|$. A figura (5.6) mostra esta rede triangular de átomos com os vetores da rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . O nanotubo (n, m) é definido pelo vetor quiral \vec{C} , que é escrito como:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (5.2)$$

Este vetor \vec{C} define a direção na qual o plano é enrolado, sendo que o módulo do vetor \vec{C} é igual à circunferência do nanotubo (n, m) :

$$2\pi R = |\vec{C}| = a\sqrt{n^2 + m^2 - nm}, \quad (5.3)$$

onde R é o raio do tubo.

Para encontrarmos o vetor de translação do tubo ao longo do seu eixo, $\vec{L} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$, que é perpendicular ao vetor \vec{C} , fazemos $\vec{L} \cdot \vec{C} = 0$. Por ser perpendicular a \vec{C} o vetor \vec{L} define a direção do eixo do nanotubo. Resolvendo a equação $\vec{L} \cdot \vec{C} = 0$ encontramos a relação:

$$l_1 = \frac{n - 2m}{2n - m} l_2. \quad (5.4)$$

Como a relação entre l_1 e l_2 depende de n e m para cada nanotubo (n, m) teremos um vetor \vec{L} diferente. O próximo passo para obtermos a célula unitária do nanotubo (n, m) é escolher o menor valor inteiro possível para l_2 que leve a um valor inteiro para l_1 , de

acordo com a equação (5.4). O vetor \vec{L} fica assim definido, e o seu módulo ($L = |\vec{L}|$) define o comprimento da célula unitária na direção axial, que é suficiente para descrever o tubo com o menor número de átomos possível.

Na figura (5.6) podemos ver o retângulo formado pelos vetores \vec{C} e \vec{L} na rede triangular para $n = 5$ e $m = 3$. Enrolado-se o retângulo na direção do eixo \vec{C} temos a célula unitária do nanotubo (5,3). Para calcularmos o número de átomos contidos na célula unitária do tubo (n, m) devemos calcular a área do retângulo formado pelos vetores \vec{C} e \vec{L} e multiplicar o valor desta área pela densidade de átomos da rede triangular. Neste caso temos o número de átomos na célula unitária do tubo (n, m) dado pela expressão:

$$N = \frac{2l_1(n^2 + m^2 - nm)}{|n - 2m|}. \quad (5.5)$$

Nas figuras 5.7 e 5.8 são mostradas as estruturas de todos os nanotubos (n, m) estudados neste trabalho, que são: $(n, m) = (3, 2), (3, 3), (4, 3), (4, 4), (5, 3), (5, 4), (5, 5)$ e $(6, 6)$ na figura 5.7 e $(6, 3), (8, 4), (10, 5), (12, 6)$ e $(14, 7)$ na figura 5.8. Nestas figuras têm-se uma visão do nanotubo na direção do seu eixo e de uma seção reta em uma direção perpendicular ao seu eixo. Foram estudadas todas as estruturas possíveis para $n \leq 5$ pois os tubos (n, m) e $(n, n - m)$ têm estruturas equivalentes, diferindo somente por terem quiralidades opostas.

Os nanotubos $(n, n/2)$, da figura 5.8 têm a peculiaridade de terem ligações entre os átomos na direção do eixo do tubo, da mesma forma que os nanofios com estruturas derivadas da rede fcc na direção [110]. Foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para nanotubos de ouro para todas as estruturas das figuras 5.7) e (5.8). No caso da prata foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para todos nanotubos da figura (5.7) e para o nanotubo (6, 3) da figura (5.8).

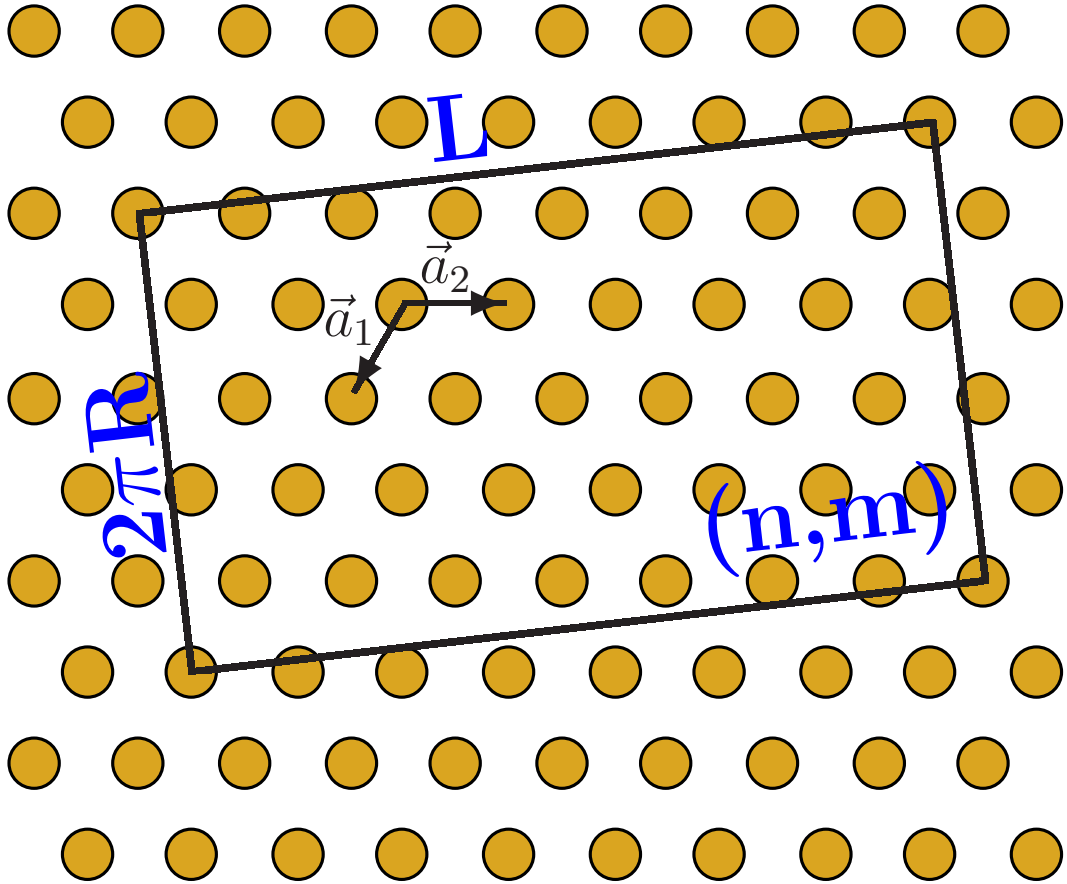


Figura 5.6: A figura mostra um plano formado por uma rede triangular de átomos. Os vetores da rede de Bravais \vec{a}_1 e \vec{a}_2 com seus múltiplos inteiros definem as posições dos átomos. O nanotubo quiral é obtido enrolando este plano de átomos na direção $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ sendo que o tubo obtido desta forma tem a circunferência de tamanho $C = |\vec{C}|$. O raio R deste tubo pode ser escrito em função de n e m como: $R = C/2\pi = (n^2 + m^2 - nm)^{1/2} |\vec{a}_1| / 2\pi$. As estruturas dos nanotubos (n, m) estudados neste trabalho são mostradas nas figuras 5.7 e 5.8. O retângulo negro na figura acima contém os átomos da rede triangular que quando enrolados em um cilindro de circunferência $2\pi R$ geram a célula unitária do tubo (5,3).

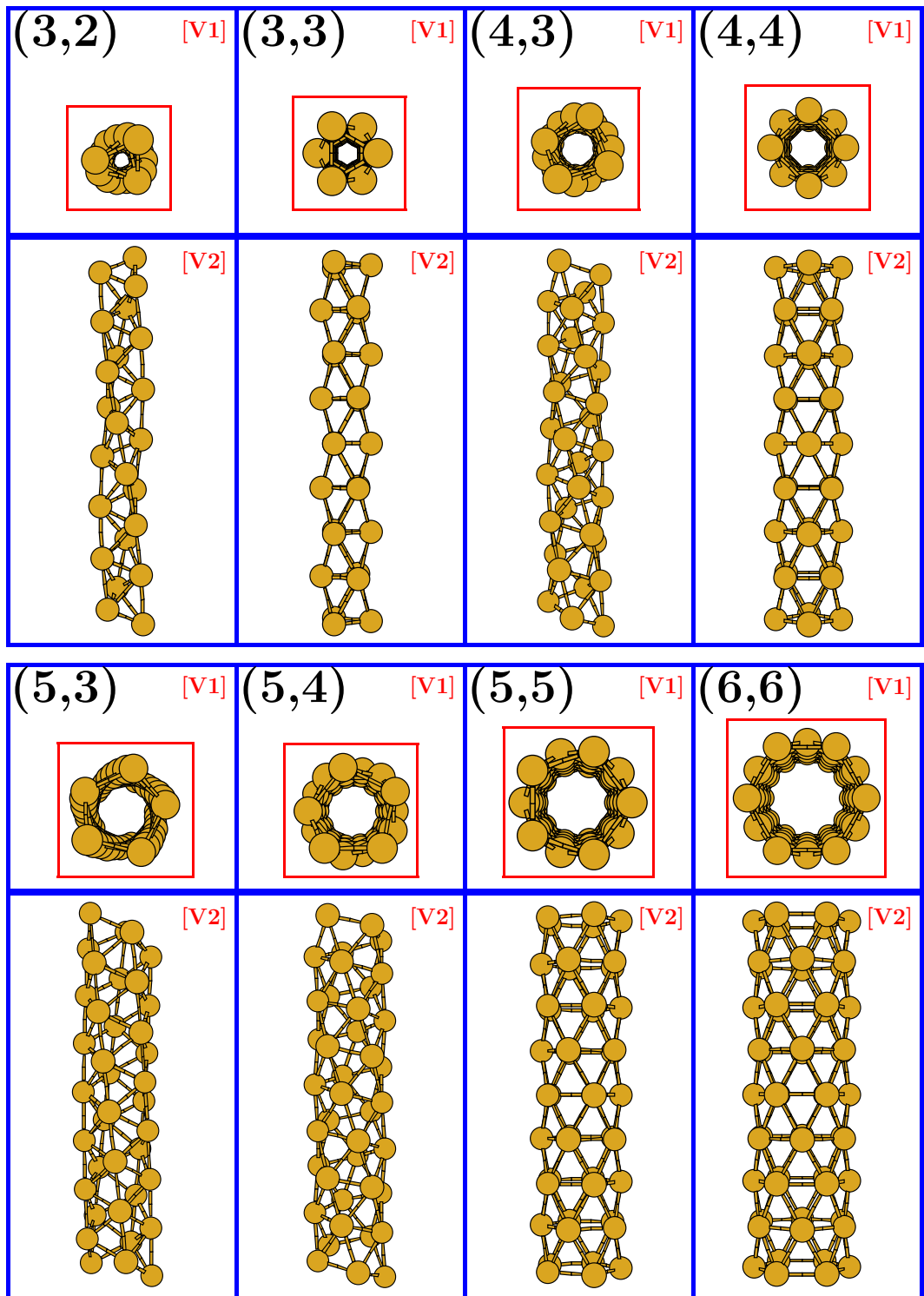


Figura 5.7: A figura mostra as estruturas atômicas dos nanotubos $(3,2)$, $(3,3)$, $(4,3)$, $(4,4)$, $(5,3)$, $(5,4)$, $(5,5)$ e $(6,6)$. Em [V1], dentro do retângulo vermelho, é mostrada a visão da estrutura do tubo quando observado na direção de seu eixo. Em [V2], abaixo de [V1], é mostrada uma visão da estrutura do tubo sendo observada em uma direção perpendicular ao seu eixo.

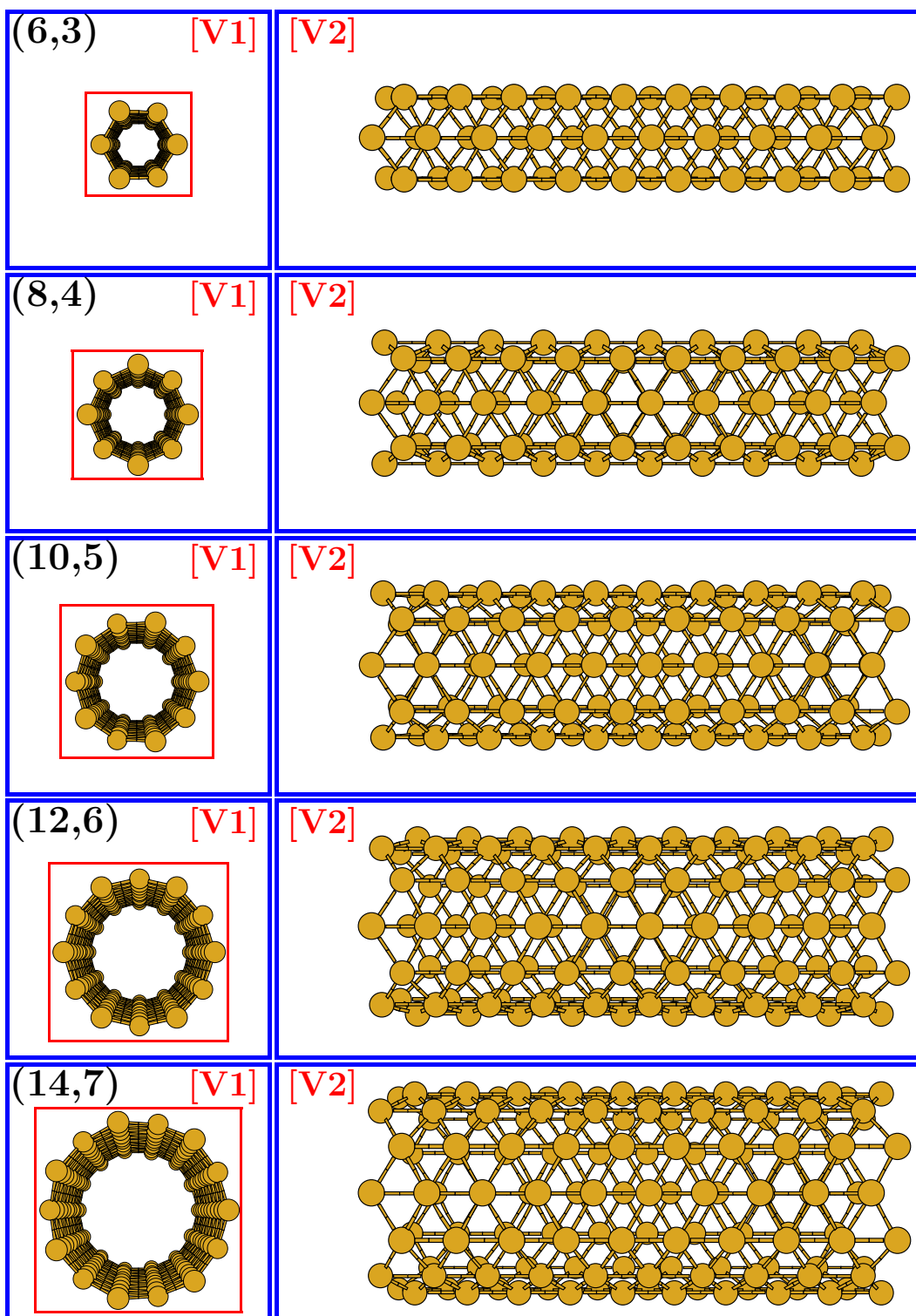


Figura 5.8: A figura mostra as estruturas atômicas dos nanotubos (6, 3), (8, 4), (10, 5), (12, 6), (14, 7). Em [V1], dentro do retângulo vermelho, é mostrada a visão da estrutura do tubo quando observado na direção de seu eixo. Em [V2], ao lado de [V1], é mostrada uma visão do tubo em uma direção perpendicular ao seu eixo. Todos os átomos dos tubos $(2n, n)$ possuem ligações na direção do tubo, portanto estes tubos são chamados não quirais.

5.2.4 Geometrias adicionais

Os nanofios mostrados na figura (5.9) não se encaixam em nenhuma das definições anteriores, ou seja, eles não são nanotubos (n, m) e nem são derivados de uma rede fcc ou de uma rede hcp. A estrutura de duplo zigzag da figura 5.9(a) foi introduzida por Springborg *et al.* para a prata [58] e para o ouro [59]. Esta estrutura é formada por dois fios zigzag, iguais ao fio da figura 4.1(c), paralelos e em fase entre si. A estrutura do fio da figura 5.9(b) foi por nós introduzida, sendo formada por dois fios PZ3+5 paralelos entre si, com uma fase de $(\sqrt{3}/6)a$ na direção do fio e de $a/2$ na direção $\vec{V}1$ da figura 5.9. A estrutura da figura 5.9(c), chamada aqui de fcc(3/2) anormal ou fcc(3/2)_{ab} foi introduzida para a prata por Jianming *et al.* [50]. Esta geometria é bastante parecida com a da estrutura fcc(3/2), sendo obtida a partir desta por um deslocamento de uma cadeia de átomos de $a/2$ na direção do fio.

A estrutura piramidal da figura 5.9(d), formada por pentágonos empilhados na direção perpendicular ao seu plano, com um átomo central localizado à meia distância entre os pentágonos, foi introduzida para o Ag por Agrawal *et al.* [46]. A estrutura da figura 5.9(e) corresponde a um nanotubo (5, 5) com um átomo central a meia distância dos pentágonos paralelos entre si que formam o fio. Por isso chamaremos este nanofio de NF(5, 5). Esta estrutura foi introduzida para o Au por Tosatti *et al.* [51], e para o Ag por Elizondo e Mintmire [55].

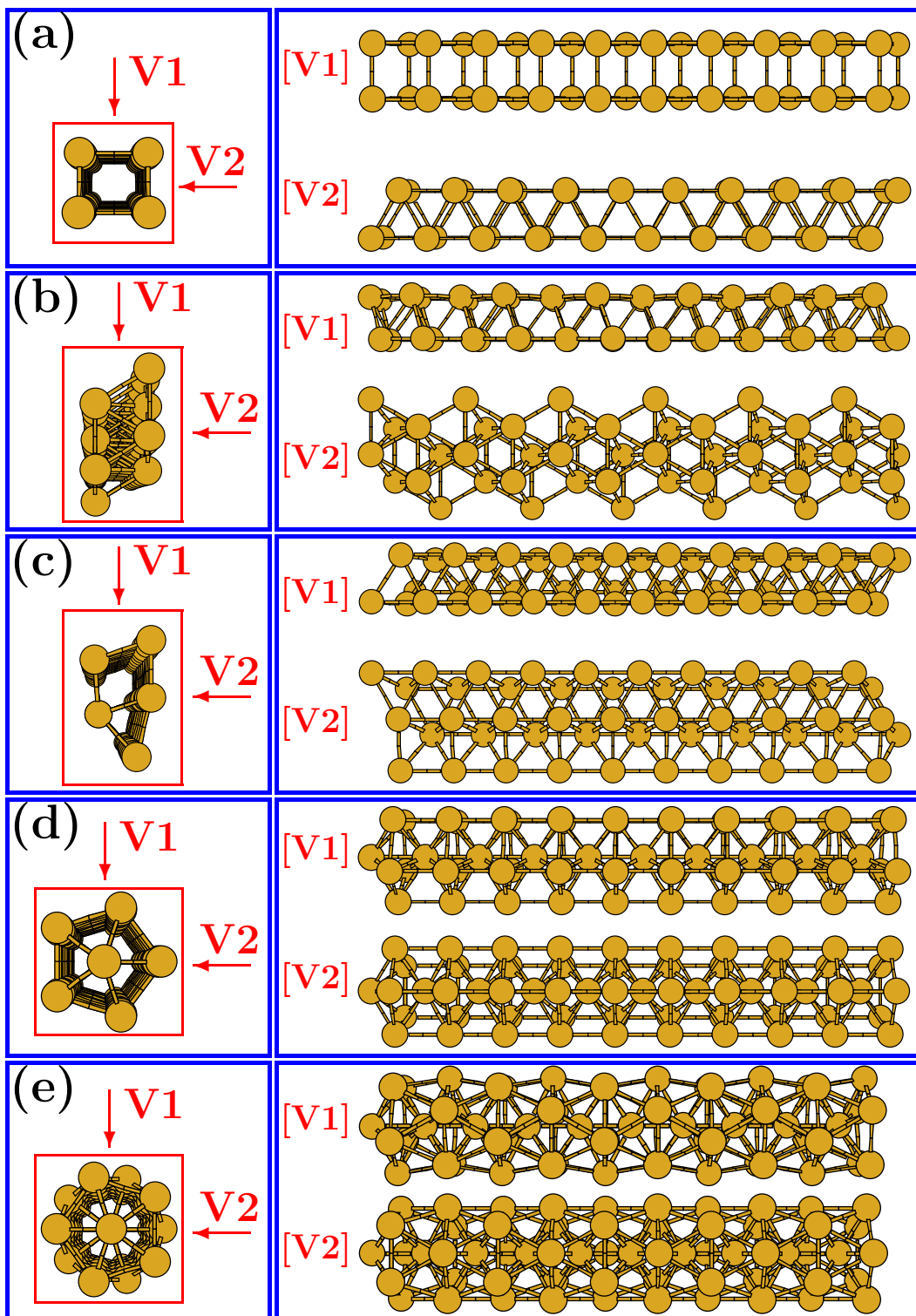


Figura 5.9: A figura mostra as estruturas dos seguintes nanofios: (a) duplo zigzag, (b) EG, (c) $fcc(3/2)_{ab}$, (d) piramidal e (e) NF(5,5). Dentro dos retângulos vermelhos são mostradas as visões dos nanofios nas direções de seus eixos. Em [V1] e [V2] são mostradas, para cada fio, duas vistas de suas estruturas em direções perpendiculares entre si e perpendiculares ao seu eixo.

5.2.5 Geometrias resultantes do facetamento dos nanotubos $(2n, m)$

As estruturas da figura 5.10 foram por nós introduzidas neste trabalho. Suas geometrias resultam de uma espécie de facetamento dos nanotubos $(n, n - m)$ da figura 5.8: é como se os nanotubos fossem achatados e se transformassem em um nanofio formado por duas faces planas e paralelas, com uma fileira de átomos em cada extremidade destes planos interligando-os. Na figura 5.10(a) é mostrado o fio $(6,3)_{fac}$ que corresponde a um facetamento do nanotubo $(6,3)$. Na figura 5.10(b) é mostrado o fio $(8,4)_{fac}$ que corresponde a um facetamento do nanotubo $(8,4)$. Da mesma forma, as letras (c), (d) e (e) desta figura, mostram respectivamente os fios $(10,5)_{fac}$, $(12,6)_{fac}$ e $(14,7)_{fac}$ que correspondem, seguindo a mesma ordem, aos tubos $(10,5)$, $(12,6)$ e $(14,7)$ facetados.

Na referência [60] um aglomerado com uma estrutura semelhante ao nanofio $(8,4)_{fac}$ foi observado como sendo a estrutura mais estável para aglomerados de Au com 25 átomos. O aglomerado é formado por uma pequena fatia do fio $(8,4)_{fac}$ com átomos de ouro fechando as suas extremidades. A figura 5.11 mostra cinco estruturas diferentes que podem ser obtidas do nanotubo $(8,4)$, quando deformamos a parede do nanotubo, sem romper as ligações entre os átomos que formam esta parede. As estruturas mostradas na figura 5.11 são: (a) $(8,4)$, (b) $(8,4)_{fac}$, (c) $(8,4)_{fac}$ relaxada para o Au, como discutiremos mais adiante, (d) $(8,4)_{quad}$ e (e) $(8,4)_{quad2}$. As estruturas $(8,4)_{quad}$ e $(8,4)_{quad2}$ foram recentemente observadas experimentalmente [14] através do HRTEM.

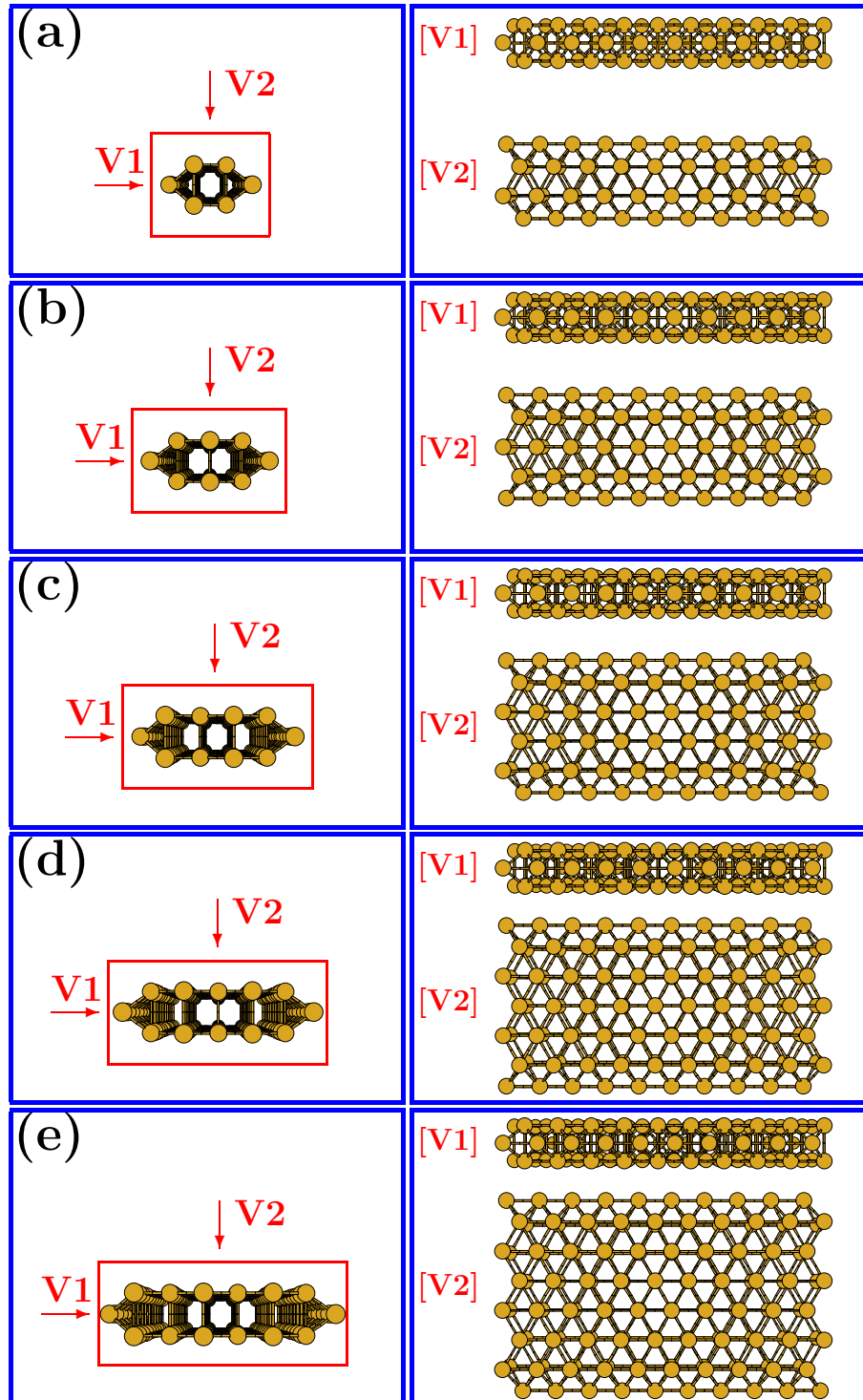


Figura 5.10: A figura mostra nanofios formados por duas faces planas de átomos paralelas entre si e com uma fileira de átomos em cada uma de suas extremidades interligando os dois planos. As estruturas mostradas na figura são: (a) $(6,3)_{fac}$, (b) $(8,4)_{fac}$, (c) $(10,5)_{fac}$, (d) $(12,6)_{fac}$ e (e) $(14,7)_{fac}$. Dentro dos retângulos vermelhos temos uma visão dos fios na direção de seus eixos. Em [V1] e [V2] tem-se duas vistas dos fios em uma direção perpendicular aos eixos dos fios e perpendiculares entre si.

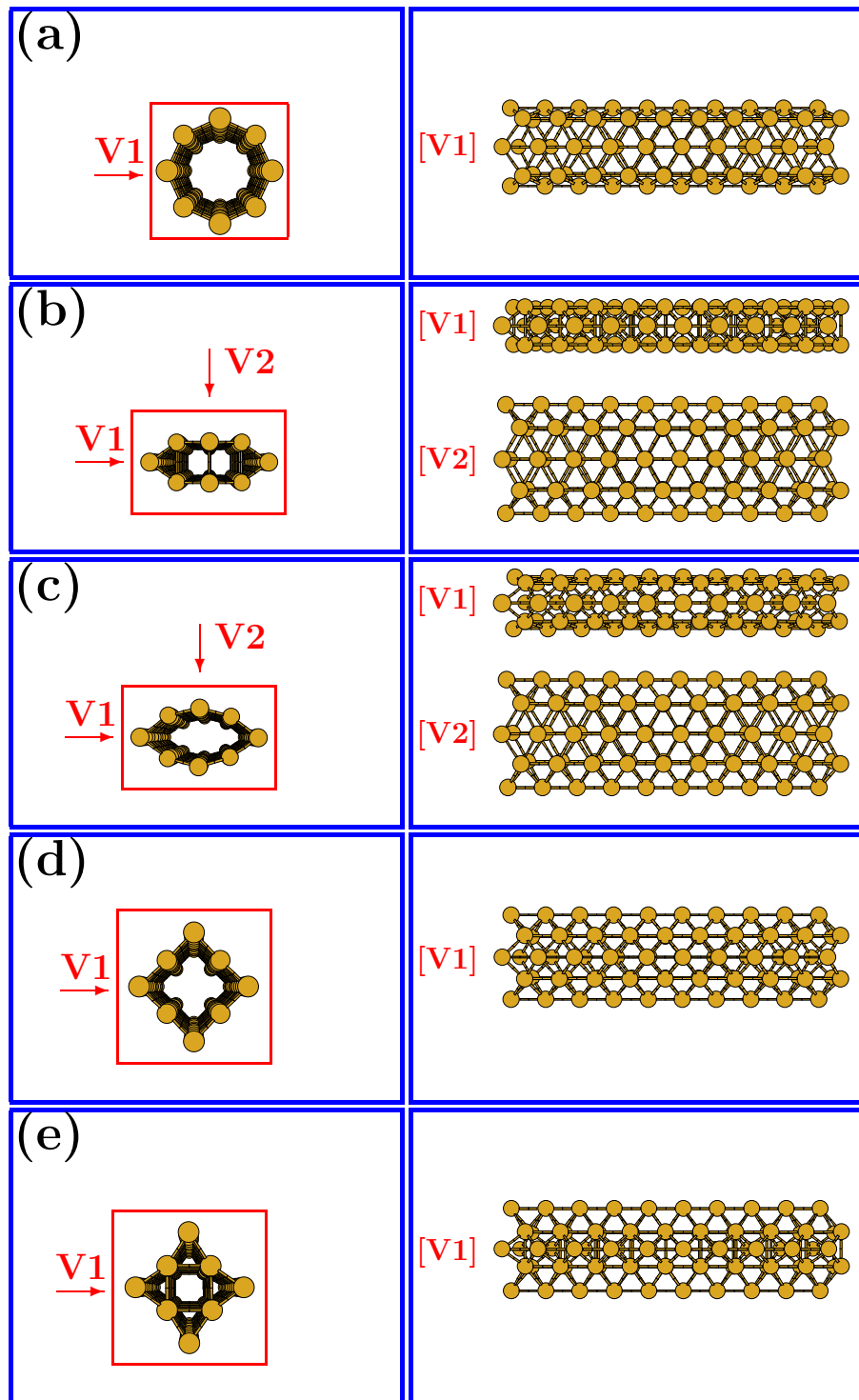


Figura 5.11: A figura mostra as estruturas de nanofios que podem ser obtidos da deformação das paredes do nanotubo (8,4). Portanto estas estruturas estão todas no mesmo regime de densidade linear átomos entre 2,8 e 2,9 átomos/Å para o Au e o Ag. A estruturas mostradas na figura são: (a) (8,4), (b) $(8,4)_{fac}$, (c) $(8,4)_{fac}$ relaxada para o Au, (d) $(8,4)_{quad}$ e (e) $(8,4)_{quad2}$. Dentro dos retângulos vermelhos temos uma visão dos fios na direção de seus eixos. Em [V1] e [V2] tem-se duas vistas dos fios em uma direção perpendicular aos eixos dos fios e perpendiculares entre si.

5.3 Nanotubos e nanofios de Au e Ag: relaxações estruturais

Nesta seção serão discutidos os resultados das relaxações estruturais dos nanofios e nanotubos de Au e Ag puros. As diversas geometrias apresentadas na seção anterior foram relaxadas em cálculos de primeiros princípios até que as forças entre os átomos fossem menores que $0.003\text{eV}/\text{\AA}$ e a pressão sobre a rede fosse menor que 0.01 GPa. A figura 5.12 mostra os resultados das relaxações das geometrias da figura 5.1 para o Au enquanto que a figura 5.15 mostra o resultado da relaxação das mesmas geometrias para o Ag.

Para os dois metais as geometrias 5.1(a),(b),(c),(e) não sofreram mudanças estruturais com a relaxação. Por outro lado a geometria 5.1(d) não se manteve estável para nenhum dos dois metais. Para ambos os metais esta geometria se transformou em uma mesma estrutura a qual chamaremos de $\text{fcc}(4/2)_2$. A célula unitária desta estrutura pode ser gerada, selecionando os átomos (B,C,D,E,G,H) da figura 5.3. A média das distâncias de ligação na direção axial, para estas estruturas, é de 2.76\AA para o Au e de 2.81\AA para o Ag. No caso destas estruturas, esta distância coincide com o comprimento da célula unitária na direção do fio. Uma contração na distância de ligação maior no Au do que no Ag, já foi observada para cadeias lineares de átomos [37]. Conforme discutimos no capítulo 2, os efeitos relativísticos são responsáveis por esta contração, no caso de cadeias lineares.

Observando as estruturas atômicas dos nanofios 5.1(a)-(e), podemos notar a existência de ligações entre átomos internas aos fios e que não fazem parte do contorno externo do fio, estando confinadas em seu interior. Com a relaxação estrutural, estas distâncias se modificaram para ambos os metais, e algumas destas ligações foram rompidas. Após a relaxação, podemos medir esta distância entre os átomos associados a estas ligações interiores na geometria inicial. Fazendo uma média destas distâncias, obtemos um valor de 3.22\AA para o ouro e 3.03\AA e para a prata. Em alguns casos essa diferença entre o Au e o Ag pode ser bastante significativa, como no caso do fio $\text{fcc}(2/2)$, onde a distância entre os átomos que faziam uma ligação interna passou a ser de 3.48\AA para o Au e de 3.13\AA para o Ag.

Consideremos agora as geometrias dos nanofios de Au e de Ag, derivadas da rede HCP. As estruturas mostradas na figura 5.13(a)-(e) para o Au e as estruturas 5.16(a)-(e) para o Ag, correspondem à relaxação das geometrias iniciais da figura 5.4. Os nanofios de ouro da figura 5.13 sofreram modificações estruturais mais significativas, devido às relaxações, do que os nanofios de Ag da figura 5.16. A estrutura $\text{hcp}(4/4)$ da figura 5.4(a) é estável para o Ag e não é para o Au, relaxando nesse caso para a estrutura EG. Os nanofios de Au $\text{hcp}(5/5)_1$, $\text{hcp}(6/6)_1$ e $\text{hcp}(6/6)_2$ sofreram severas modificações com a relaxação, enquanto que, dentre os nanofios de Ag com estas estruturas somente o $\text{HCP}6/6_B$ sofreu

uma maior modificação estrutural. Os nanofios de Au $hcp(5/5)_2$ e $hcp(6/6)_3$ sofreram pequenas modificações com a relaxação, sendo que estas modificações seguem a tendência observada para o Au de expulsar átomos mais internos para a superfície do nanofio. Os nanofios de $hcp(5/5)_2$ e $hcp(6/6)_3$ não sofreram modificações com a relaxação.

Pode-se notar no caso do Au uma tendência dos nanofios se manterem ocas como se fossem nanotubos, ou seja os átomos mais coordenados e com um maior número de ligações internas ao fio são expulsos para a superfície, fazendo com que algumas destas ligações internas sejam rompidas. Uma possível causa para este fenômeno é o efeito relativístico que é mais forte no ouro do que na prata. Para testar essa hipótese, realizamos cálculos de primeiros princípios com pseudopotenciais para o ouro gerados sem o efeito relativístico. De fato, com o pseudopotencial não relativístico as estruturas não sofreram modificações com a relaxação, ou seja, o Au neste caso se comporta de forma semelhante ao Ag. A estrutura $hcp(4/4)$ que é estável para o Ag e não é para o Au se mostrou estável no cálculo não relativístico do Au. Estes resultados confirmam a hipótese de que o efeito relativístico favorece estruturas ocas em fios com estruturas iniciais apresentando algumas ligações internas ou alguns poucos átomos internos.

As figuras 5.14 e 5.17 mostram, respectivamente para o Au e o Ag, os resultados das relaxações estruturais das estruturas da figura 5.9. Podemos observar pela figuras 5.14 e 5.17 que as estruturas dos fios não se modificaram com a relaxação para nenhum dos dois metais. No caso dos nanotubos, as geometrias da figura 5.7 e 5.8 são bastante representativas das estruturas dos nanotubos (n, m) de Au e Ag relaxados. Uma salvaguarda poderia ser feita em relação ao nanotubo $(3, 3)$, onde a distância entre os átomos coplanares é de $3,06\text{Å}$ para ambos os metais. Os nanotubos de Au $(n, n/2)$ também não sofreram relaxações estruturais significativas.

No caso dos fios facetados de Au, com as geometrias da figura 5.10, somente o $(8,4)_{fac}$ sofreu uma modificação estrutural com a relaxação. Transformando-se então, na estrutura $(8,4)_{fac}$ da figura 5.11(c), onde os átomos centrais dos planos paralelos da estrutura da figura 5.10(b) afastaram-se mais do que os outros átomos dos dois planos após a relaxação. Desta forma, com a relaxação a estrutura tenta diminuir o número de arestas do fio que passou de 6 [Fig. 5.10(b)] para 4 [Fig. 5.11(c)]. Para os demais fios do tipo $(n, n/2)_{fac}$, as estruturas relaxadas são bastantes semelhantes às geometrias iniciais. Nos fios $(6,3)_{fac}$, $(10,5)_{fac}$, $(12,6)_{fac}$, $(14,7)_{fac}$ as distâncias entre os planos paralelos são de $3,24\text{Å}$, $3,06\text{Å}$, $3,06\text{Å}$ e $3,07\text{Å}$ respectivamente.

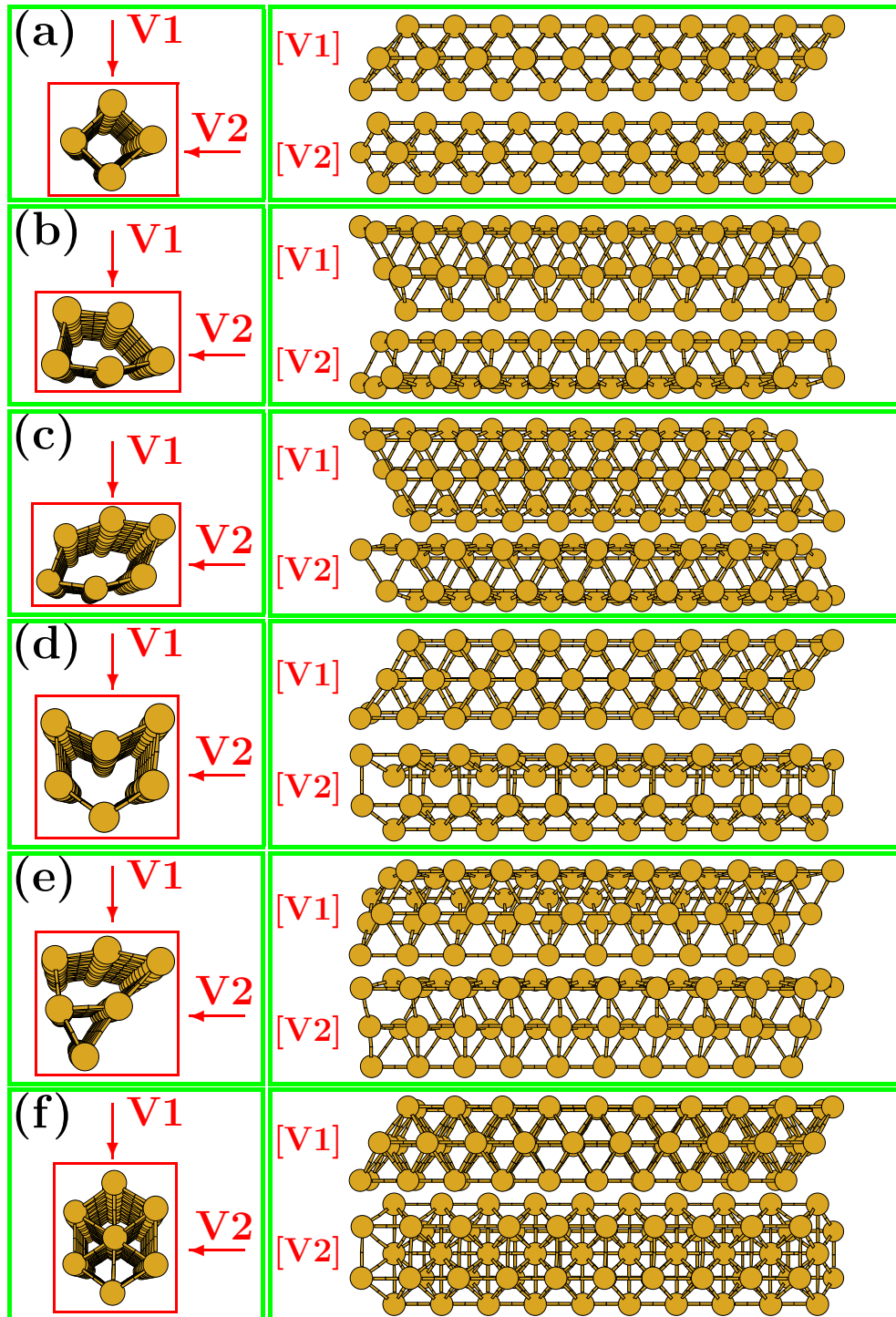


Figura 5.12: A figura mostra, nas letras (a) até (f), as estruturas da figura 5.1 de (a) até (f) respectivamente após a relaxação estrutural, para fios de Au. Desta forma, as estruturas da figura acima são: (a) fcc(2/2), (b) fcc(3/2), (c) fcc(3/3)₁, (d) fcc(4/2)₂, (e) fcc(4/2)₁, (f) fcc(4/3). A estrutura fcc(3/3)₂ da figura 5.1(d) sofreu uma modificação estrutural durante a relaxação se transformando na estrutura fcc(4/2)₂ mostrada acima. Dentro dos retângulos vermelhos temos uma visão dos fios na direção de seus eixos. Em [V1] e [V2] têm-se duas vistas dos fios em uma direção perpendicular aos eixos dos fios e perpendiculares entre si.

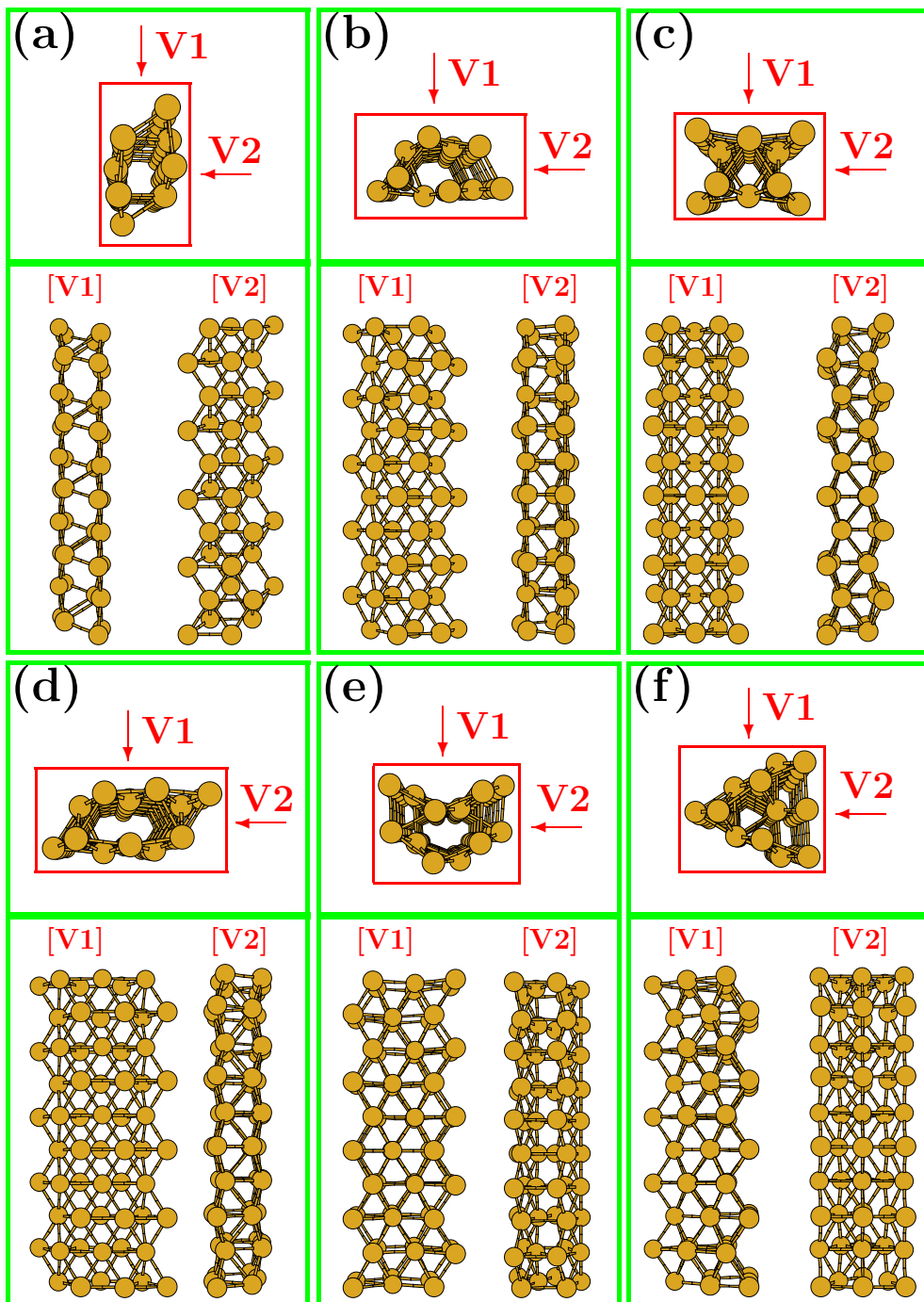


Figura 5.13: A figura mostra, nas letras (a) até (f), as estruturas da figura 5.4 de (a) até (f) respectivamente após a relaxação estrutural, para fios de Au. Desta forma, as estruturas da figura acima são: (a) hcp(4/4), (b) hcp(5/5)₁, (c) fcc(5/5)₂, (d) fcc(6/6)₁, (e) fcc(6/6)₂ e (f) fcc(6/6)₃. Dentro dos retângulos vermelhos temos uma visão dos fios na direção de seus eixos. Em [V1] e [V2] têm-se duas vistas dos fios em uma direção perpendicular aos eixos dos fios e perpendiculares entre si.

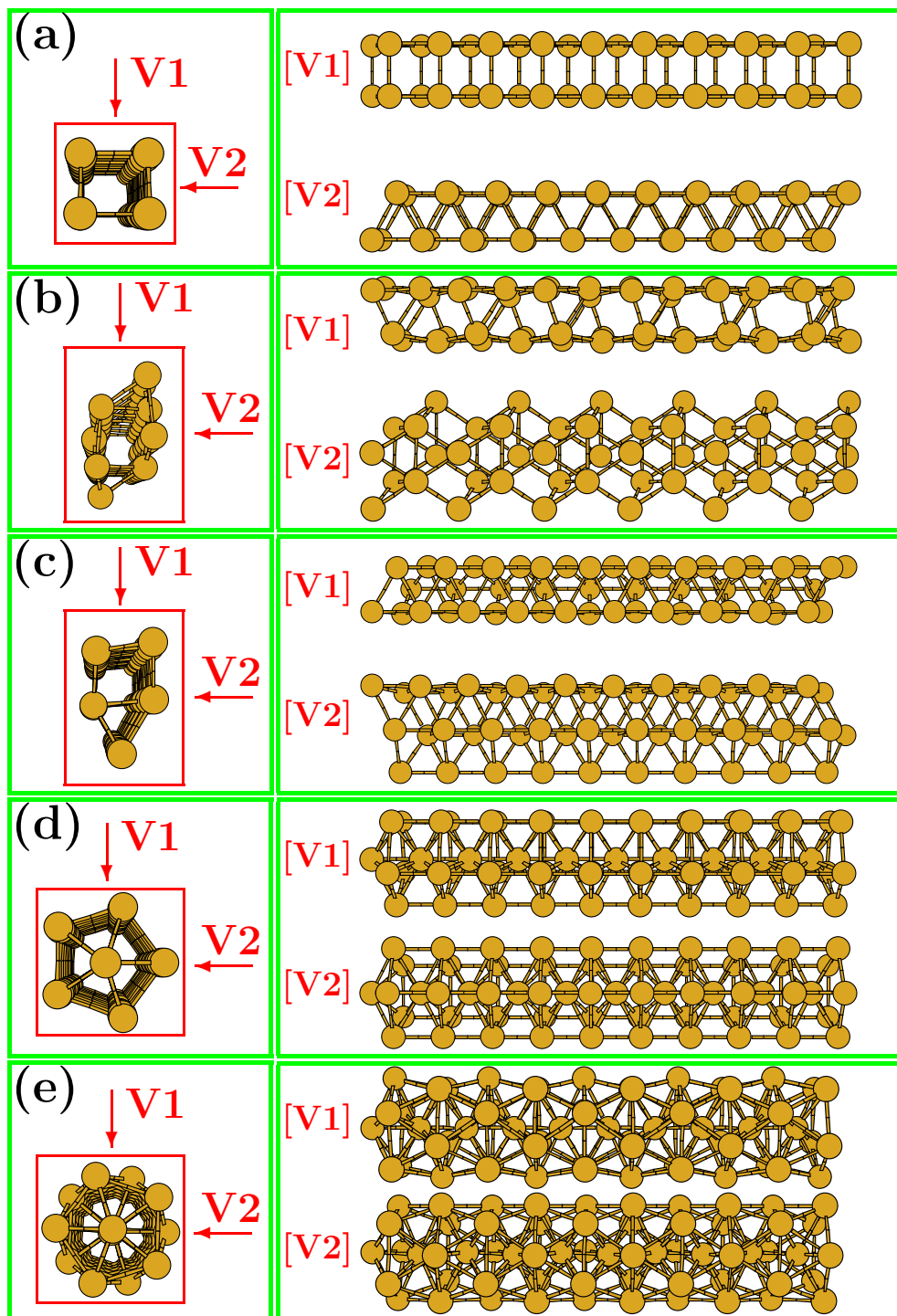


Figura 5.14: A figura mostra as estruturas dos nanofios: (a) duplo zigzag, (b) EG, (c) $fcc(3/2)_{ab}$, (d) piramidal e (e) NF(5,5), após a relaxação estrutural para o Au. Dentro dos retângulos vermelhos são mostradas as visões dos nanofios nas direções de seus eixos. Em [V1] e [V2] são mostradas, para cada fio, duas vistas de suas estruturas em direções perpendiculares entre si e perpendiculares ao seu eixo.

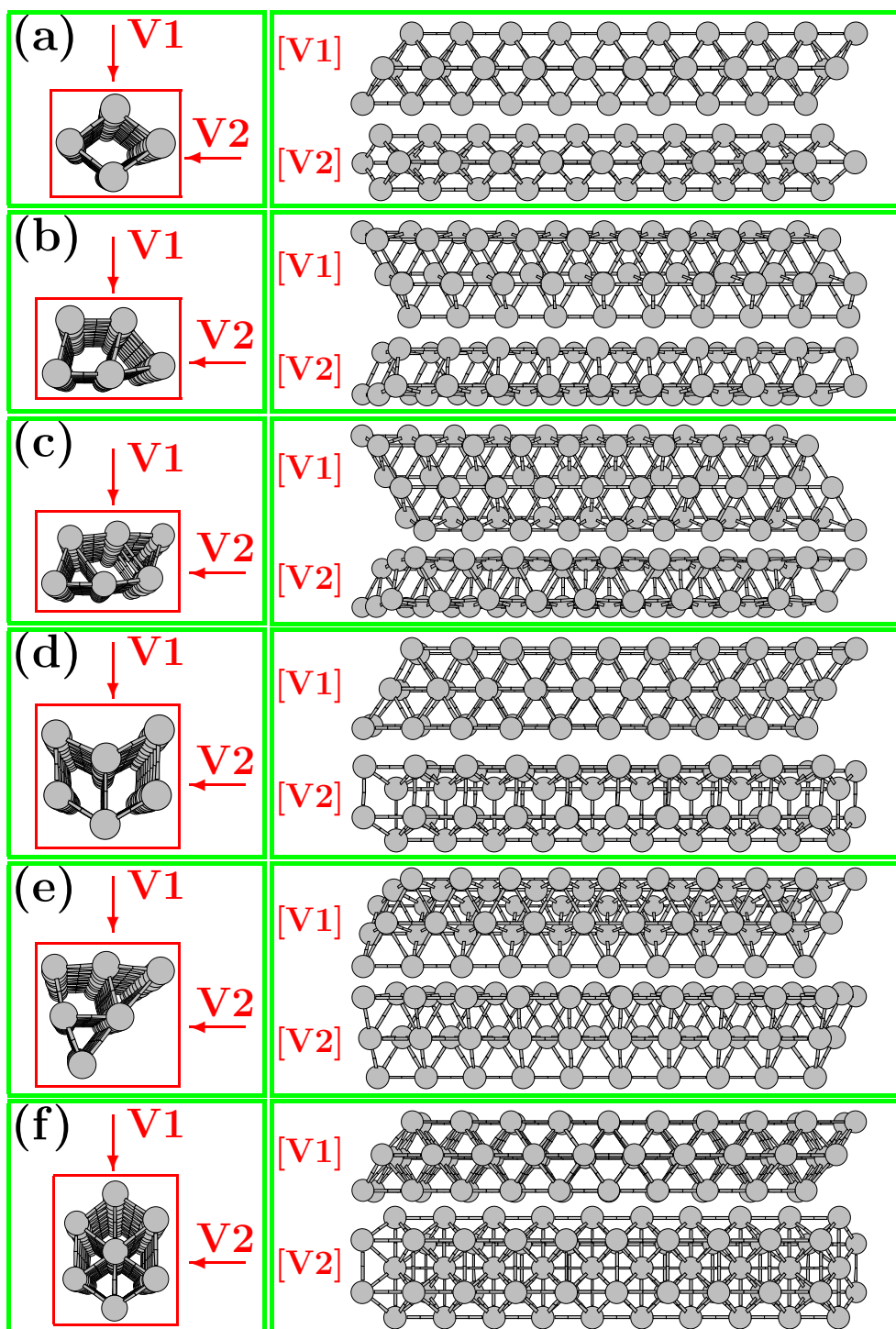


Figura 5.15: A figura mostra, nas letras (a) até (f), as estruturas da figura 5.1 de (a) até (f) respectivamente após a relaxação estrutural, para fios de Ag. Desta forma, as estruturas da figura acima são: (a) fcc(2/2), (b) fcc(3/2), (c) fcc(3/3)₁, (d) fcc(4/2)₂, (e) fcc(4/2)₁, (f) fcc(4/3). A estrutura fcc(3/3)₂ da figura 5.1(d) sofreu uma modificação estrutural durante a relaxação se transformando na estrutura fcc(4/2)₂ mostrada acima. Dentro dos retângulos vermelhos temos uma visão dos fios na direção de seus eixos. Em [V1] e [V2] têm-se duas vistas dos fios em uma direção perpendicular aos eixos dos fios e perpendiculares entre si.

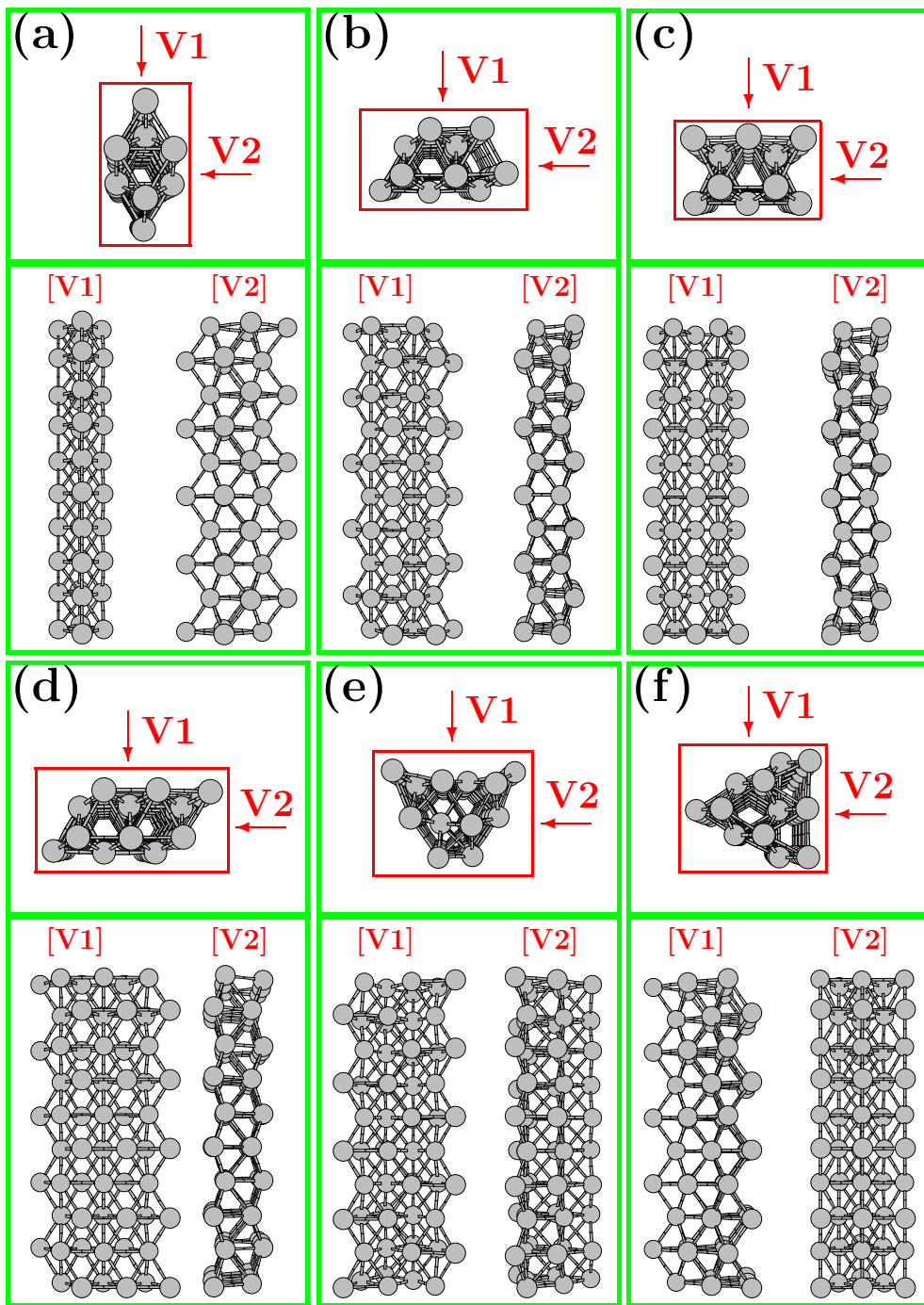


Figura 5.16: A figura mostra, nas letras (a) até (f), as estruturas da figura 5.4 de (a) até (f) respectivamente após a relaxação estrutural, para fios de Ag. Desta forma, as estruturas da figura acima são: (a) hcp(4/4), (b) hcp(5/5)₁, (c) fcc(5/5)₂, (d) fcc(6/6)₁, (e) fcc(6/6)₂ e (f) fcc(6/6)₃. Dentro dos retângulos vermelhos temos uma visão dos fios na direção de seus eixos. Em [V1] e [V2] têm-se duas vistas dos fios em uma direção perpendicular aos eixos dos fios e perpendiculares entre si.

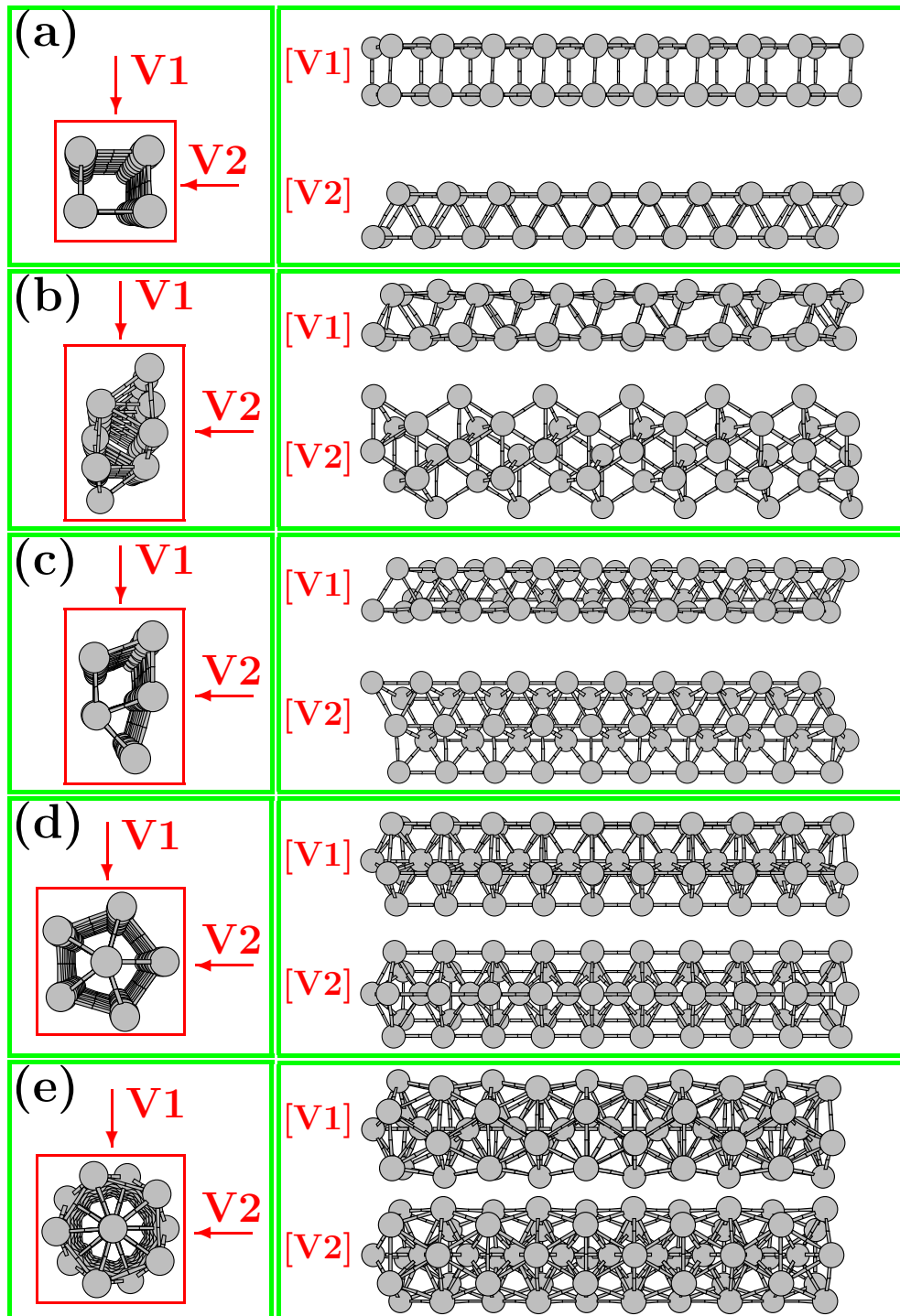


Figura 5.17: A figura mostra as estruturas dos nanofios: (a) duplo zigzag, (b) EG, (c) $fcc(3/2)_{ab}$, (d) piramidal e (e) NF(5,5), após a relaxação estrutural para o Ag. Dentro dos retângulos vermelhos são mostradas as visões dos nanofios nas direções de seus eixos. Em [V1] e [V2] são mostradas, para cada fio, duas vistas de suas estruturas em direções perpendiculares entre si e perpendiculares ao seu eixo.

5.4 Nanotubos e Nanofios de Au e Ag Puros: Estabilidade.

Em um aglomerado com N átomos o estado de equilíbrio é obtido minimizando a energia livre F . Quando a temperatura é nula, isto equivale a minimizar a energia total E . Podemos considerar um nanofio livre como um aglomerado de átomos com uma grande extensão em uma dimensão. Minimizar a energia deste fio via relaxação estrutural não significa minimizar a energia livre F do fio pois ela pode diminuir ao se transformar o fio em uma estrutura mais compacta. Desta maneira, a área superficial diminui de um fator de $(9R/2L)^{1/3} \ll 1$ onde R é o raio do fio e L é o seu comprimento [51]. No caso de um fio suspenso por pontas metálicas, com as quais o fio pode trocar átomos, o trabalho necessário para que o fio se forme a partir das pontas metálicas é: $F - \mu N$, onde N é o número de átomos do fio e μ é o potencial químico da ponta metálica que pode ser aproximado pelo potencial químico do *bulk*. Dividindo-se o trabalho $F - \mu N$ pelo valor do comprimento do fio L tem-se a força que descreve a tensão generalizada do fio:

$$f = \frac{F - \mu N}{L}. \quad (5.6)$$

A tensão generalizada do fio também pode ser escrita como:

$$f = (E - E_b)\lambda, \quad (5.7)$$

onde E é a energia de ligação por átomo do fio: $E = (F/N) - E_A$ sendo que E_A é a energia do átomo isolado; E_b é a energia de ligação por átomo do *bulk*: $E_b = \mu - E_A$; e λ é a densidade linear de átomos do fio: $\lambda = (N/L)$. Com a tensão generalizada do fio escrita na forma da equação (5.7) podemos observar uma tendência geral de diminuição da tensão generalizada do fio à medida que a densidade linear de átomos do fio diminui. Porém, para cada densidade tem-se fios com estruturas atômicas diferentes e cada estrutura com um valor próprio de energia por átomo o que faz com que a diferença $(E - E_b)$ varie de estrutura para estrutura. Desta forma a curva $f \times \lambda$ apresenta pontos de máximos e mínimos locais a despeito da tendência geral de diminuição de f com a diminuição de λ .

A tensão generalizada pode ser entendida como a força motriz do afinamento espontâneo do fio que acontece pela perda de átomos do fio para as pontas metálicas. Na curva $f \times \lambda$ os pontos de mínimos locais são pontos onde o custo energético para o fio retirar átomos das pontas metálicas é menor do que nos fios com valores de densidades λ próximos. Deste modo estes fios têm uma maior probabilidade de crescer de tamanho roubando átomos das pontas metálicas enquanto ele é esticado. Supõe-se que estes fios sejam estruturas metaestáveis com tempos de vida longos, sendo portanto considerados as *estruturas mágicas* observadas experimentalmente.

5.4.1 Fios Compacto: Estabilidade dos Nanofios e Nanotubos

Na figura 5.18 estão desenhados os gráficos da tensão elástica f em função da densidade linear de átomos λ para os nanofios e nanotubos. Na letra (a) da figura estão os valores de f para os nanofios e nanotubos de ouro calculados com pseudopotencial não relativístico; na letra (b) os valores de f para a prata e na letra (c) os valores de f para o ouro calculados com pseudopotencial relativístico. Podemos observar nos três gráficos a tendência geral de diminuição de f à medida que λ diminui. Porém esta tendência não é linear e pontos de mínimos locais que correspondem às *estruturas mágicas* podem ser observados nas três curvas.

Analisamos primeiramente o caso do Ag, onde os mínimos locais mais estáveis são aqueles correspondentes aos fios fcc(2/2) [$\lambda = 1,43$ átomos/Å], fcc(3/2)_{ab} [$\lambda = 1,78$ átomos/Å], fcc(3/3)₁ [$\lambda = 2,13$ átomos/Å] e fcc(4/3) [$\lambda = 2,44$ átomos/Å] na ordem crescente da densidade. Deve-se notar que os fios fcc(3/2)_{ab} e fcc(3/2) têm os valores de f praticamente degenerados. Jianming Jia *et al.* [50] utilizando algoritmo genético para identificar estruturas de menor energia e cálculos de primeiros princípios para obter as energias totais dos nanofios, observaram que os fios fcc(2/2) e fcc(3/3)₁ eram mínimos locais da curva $f \times \lambda$. Nossos resultados são os mesmos observados por Jianming Jia *et al.* [50], pois quando consideramos somente as estruturas fcc(2/2), fcc(3/2)_{ab}, fcc(3/3)₁, fcc(4/3) na curva $f \times \lambda$, os mínimos locais obtidos por nós também são os fios fcc(2/2) e fcc(3/3)₁.

No caso do Au, os mínimos locais da curva $f \times \lambda$ são, na ordem crescente da densidade λ , os correspondentes aos nanofios fcc(2/2) [$\lambda = 1,45$ átomos/Å], fcc(3/2)_{ab} [$\lambda = 1,82$ átomos/Å], fcc(3/3)₁ [$\lambda = 2,18$ átomos/Å] e o nanotubo (6, 6) [$\lambda = 2,52$ átomos/Å]. Além dessas estruturas se destacam o nanofio fcc(3/2) e o nanotubo (5, 3) que são praticamente degenerados com o fio fcc(3/2)_{ab} na curva $f \times \lambda$, sendo que o nanotubo (5, 3) já foi observado experimentalmente para o ouro [13]. Da mesma maneira o nanotubo (6, 3) também se encontra quase degenerado com o fio fcc(3/3)₁ na curva $f \times \lambda$. Podemos observar então que os nanotubos são mais competitivos no Au do que no Ag, e a partir de uma certa densidade de átomos eles se tornam energeticamente mais favoráveis para o ouro do que as estruturas compactas derivadas da rede fcc. Isto é, novamente, uma manifestação do efeito relativístico que tende a favorecer no Au, estruturas com átomos de baixa coordenação, na superfície. Para testar esta hipótese foram realizados cálculos com as mesmas estruturas, utilizando um pseudopotencial não relativístico para descrever o Au (Au-NR). A curva $f \times \lambda$ obtida destes cálculos é mostrada na letra (a) da figura (5.18). Pela curva podemos observar que o comportamento do Au em um cálculo não relativístico ficou muito parecido com o do Ag. Os mínimos locais que se destacam nesta curva correspondem às mesmas estruturas que foram observadas no caso do Ag. Em linhas gerais as curvas $f \times \lambda$ do Ag e do Au-NR têm o mesmo perfil.

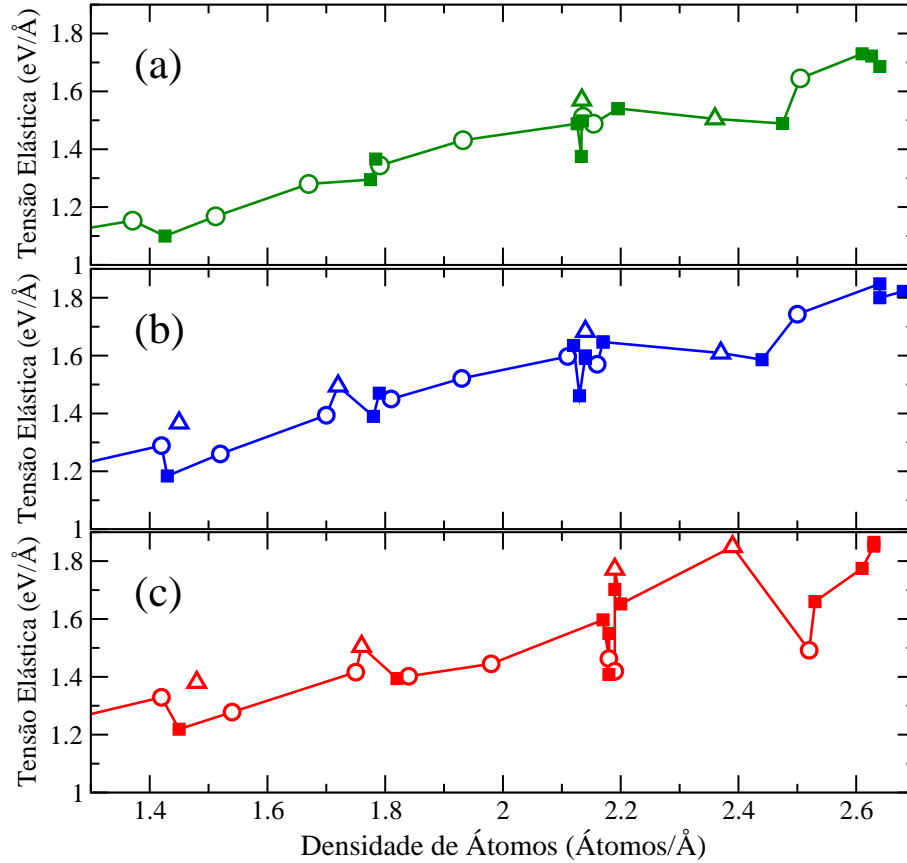


Figura 5.18: A figura mostra a tensão elástica (f) dos nanofios e nanotubos em função das suas respectivas densidades de átomos por unidade de comprimento (λ). Na letra (a), de verde, estão os valores de f para os nanofios e nanotubos de Au-NR, na letra (b), de azul, estão os valores de f para o Ag e na letra (c), em vermelho, os valores de f para o Au. Os quadrados representam as estruturas derivadas das redes fcc (Fig. 5.1) e hcp (Fig. 5.4). Os círculos representam os nanotubos da figura 5.7 e o nanotubo (6,3) da figura 5.8. Os triângulos representam as estruturas da figura 5.9.

Porém, o fato de uma estrutura ser um mínimo local na curva $f \times \lambda$ não é garantia de que este nanofio receberá átomos das pontas metálicas que o sustentam enquanto o fio é esticado. Durante o processo em que o fio é tensionado existe a possibilidade de que ele se distenda, aumentando o seu comprimento L , sem receber átomos da ponta metálica. Caso isso aconteça a densidade linear de átomos do fio diminui à medida em que o fio é esticado, sendo assim, ele tem que se adaptar estruturalmente para acomodar esta variação na densidade. Esta situação é diferente da qual o fio rouba átomos das pontas metálicas e aumenta o seu comprimento L sem variar a sua estrutura e consequentemente a sua densidade linear de átomos. Supondo que à medida em que o nanofio é esticado a sua densidade linear de átomos diminui e à medida que isto aconteça o nanofio se adapte estruturalmente, e por fim que este processo é suficientemente lento, então o nanofio irá tomar a forma da estrutura de menor energia para cada regime de densidade linear de átomos durante o seu alongamento. Traçando-se uma curva passando pelos pontos de menor energia para cada densidade λ podemos ter uma idéia do caminho que a estrutura do nanofio percorrerá durante a sua alongação. As tabelas 5.1 e 5.2 mostram para os

nanofios de Ag e Au respectivamente a densidade linear de átomos λ , a energia por átomo E relativa à energia do átomo isolado e o número de bandas que cruzam o nível de Fermi (tema que será tratado na seção: Estrutura Eletrônica). No caso do Au a tabela também mostra os valores de E obtidos de um cálculo não relativístico (Au-NR).

A figura 5.19 mostra as energias dos nanofios e nanotubos em função das respectivas densidades λ para o Ag, o Au e o Au-NR. As energias dos nanofios e nanotubos de Ag são representadas no gráfico pela cor azul, as energias do Au pela cor vermelha e as energias do Au-NR pela cor verde. No caso do Ag, os pontos de menor energia que se destacam na curva $E \times \lambda$ são os correspondentes às mesmas estruturas observadas como mínimos na curva $f \times \lambda$, ou seja: fcc(2/2), fcc(3/2)_{ab}, fcc(3/3)₁ e fcc(4/3). Os nanotubos no Ag apenas são competitivos energeticamente em regiões de densidade onde não existem fios derivados da rede fcc, como por exemplo no caso dos tubos (4, 3) e (4, 4) e (5, 4). Desta forma estes tubos são os mais prováveis de serem observados para o Ag, já que nesta região de densidade eles não têm estruturas concorrentes mais estáveis. Já o tubo (5, 3) que foi observado para o Au é menos provável de ser observado para a prata, pois em seu regime de densidade ele perde em estabilidade para o fio fcc(3/2)_{ab}. No caso do Au, novamente observamos um favorecimento dos nanotubos em detrimento dos fios derivados da rede fcc. O nanotubo (5, 3) tem energia menor do que o fio fcc(3/2)_{ab} apesar da tensão elástica f do último ser menor que a do primeiro, lembrando que as duas estruturas competem na mesma região de densidade.

Neste trabalho foram estudadas 8 estruturas que competem em energia na região de densidade de átomos situada entre $\lambda \simeq 2,1 - 2,2$ átomos/Å. Neste regime de densidade a estrutura fcc(3/3)₁ é a de menor energia para ambos os metais estudados. Porém, pode-se observar uma nítida diferença, entre o Au e o Ag, na estabilidade relativa destas estruturas. No caso do Ag, a estrutura fcc(3/3)₁ tem uma energia destacadamente mais baixa que as demais, sendo cerca de 40 meV mais estável que o nanotubo (6, 3), o seu mais próximo concorrente. As outras 7 estruturas, fcc(4/2)₁, fcc(4/2)₂, hcp(5/5)₁, hcp(5/5)₂, (5, 5), (6, 3) e a piramidal, se aglutinam em uma faixa de energia de 60 meV, como se pode observar pela figura 5.19. Neste grupo de 7 estruturas, a diferença de energia entre uma estrutura e a sua mais próxima em energia é sempre menor que 28 meV, ou seja, da mesma ordem da temperatura ambiente 25 meV.

Já no caso do ouro, o fio fcc(3/3)₁ é apenas 2 meV mais estável que o tubo (6, 3) e 25 meV mais estável que o tubo (5, 5), sendo assim estas estruturas podem ser consideradas degeneradas energeticamente. No Au os nanotubos têm um ganho energético em comparação com as outras estruturas, o que os tornam competitivos com o fio fcc(3/3)₁. Observando-se a curva $E \times \lambda$ para o Au-NR, podemos observar que, em linhas gerais, essa curva é parecida com a curva do Ag, o mesmo foi observado para a curva $f \times \lambda$. A degenerescência entre as estruturas fcc(3/3)₁, (6, 3) e (5, 5) característica do Au, desapareceu em um

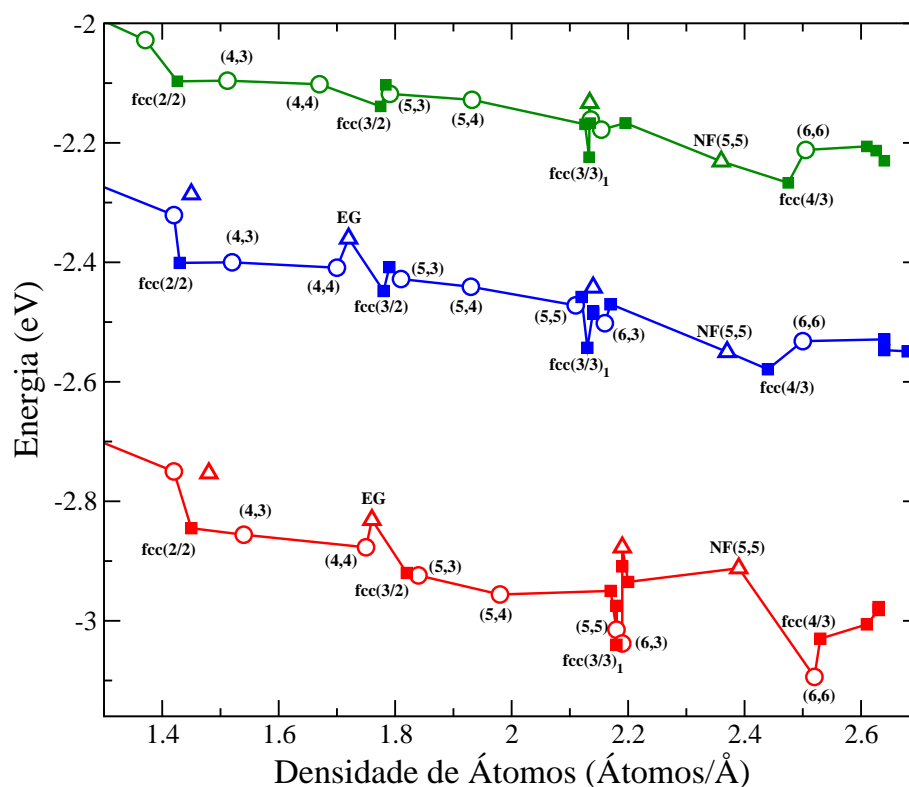


Figura 5.19: A figura mostra a energia de coesão por átomo (E_c) dos nanofios e nanotubos em função das suas respectivas densidades de átomos por unidade de comprimento (λ). São mostrados, de verde, os valores de E_c para os nanofios e nanotubos de Au-NR; de azul, os valores de E_c para o Ag; e em vermelho, os valores de E_c para o Au. Os quadrados representam as estruturas derivadas das redes fcc (Fig. 5.1) e hcp (Fig. 5.4). Os círculos representam os nanotubos da figura 5.7 e o nanotubo (6,3) da figura 5.8. Os triângulos representam as estruturas da figura 5.9.

cálculo não relativístico. Nesta região de densidade, o comportamento energético das estruturas do Au-NR fica mais parecido com o comportamento do Ag do que com o do Au.

Vale notar também que na região de densidade $\lambda=2,4-2,5$ átomos/Å o nanotubo (6,6) é significativamente mais estável do que o fio fcc(4/3) para o Au, enquanto que o fio fcc(4/3) é o mais estável no Ag. No Au-NR o fio fcc(4/3) também é a estrutura mais estável, seguindo a tendência do Ag. Neste regime de densidade o nanotubo é explicitamente mais estável no Au, enquanto que para densidades menores os nanotubos eram degenerados em energia com estruturas fcc. Isto se deve ao fato de, neste regime de densidade [$\lambda=2,4-2,5$ átomos/Å], ser observado para o fio fcc(4/3) a presença de um átomo central, o que não era observado nas estruturas derivadas da rede fcc com densidades menores, onde todos os átomos fazem parte da superfície do fio. O átomo central é desfavorável em um nanofio tão fino para o Au porque, enquanto ele tenta expandir a ligação na direção do fio, os átomos da superfície tendem a contrair estas ligações, graças ao efeito relativístico, que faz com que os elétrons s dos átomos superficiais se expandam para o vácuo, aliviando a pressão de Fermi nas ligações. Este efeito explica o aumento da densidade do nanotubo

(6,6) no ouro em relação ao fio fcc(4/3). Fato que não foi observado no Ag e nem no Au-NR.

Algumas características das estruturas dos fios fcc e hcp nos permitem estabelecer uma correspondência de um pra um entre eles, ou seja, para cada fio fcc existe um fio hcp "correspondente". Por exemplo, o fio fcc(2/2) tem como correspondente o fio hcp(4/4). Esta correspondência se deve ao fato de o mesmo losango servir de base para gerar os dois fios. Na figura 5.3 podemos ver o losango que gera o fio fcc(2/2) selecionando os átomos (A,B,C,E) e na figura 5.5 podemos ver os dois losangos que geram o fio hcp(4/4), selecionando os átomos (A,B,C,E) para gerar o primeiro losango e os átomos (A',B',C',E') para gerar o segundo losango, sendo que os dois estão com empilhamento AB. O losango (A,B,C,E) do fio fcc(2/2) está no plano (111) da rede fcc e para gerar este fio, basta repetir este losango na direção [110]. Os losangos (A,B,C,E) e (A',B',C',E') do fio hcp(4/4) estão no plano (0001) da rede hcp, e para gerar este fio, deve-se repeti-los na direção [001]. Portanto, o fio fcc(2/2) tem período simples enquanto o fio hcp(4/4) tem período duplo. Da mesma maneira, existe também uma correspondência entre os fios: fcc(3/2) e hcp(5/5)₁; fcc(3/3)₁ e hcp(6/6)₁; fcc(3/3)₂ e hcp(6/6)₂; fcc(4/2)₂ e hcp(6/6)₃.

No Au e no Ag, os fios hcp têm energias menores do que dos seus correspondentes fcc, com a única exceção do fio fcc(3/3)₁ de Au que tem a energia menor do que o seu correspondente, o fio hcp(6/6)₁. Apesar dos fios hcp terem energias menores do que as dos seus correspondentes fcc, as densidades lineares de átomos dos fios hcp são maiores do que as dos seus correspondentes fcc. Portanto, quando consideramos um contexto em que o fio está sendo esticado, os fios hcp são menos estáveis, pois eles competem em uma região de densidade maiores que seus correspondentes fcc. Isto se deve ao fato de o ganho em energia obtido ao dobrar o período do fio não é suficiente para compensar o seu aumento da densidade.

5.4.2 Fios Compactos: A Instabilidade dos nanotubos (2n, n)

Neste seção, passamos a discutir os resultados de cálculos de estrutura eletrônica para nanofios e nanotubos de Au e Ag com densidades atômicas entre 2,0 e 5,2 átomos/Å. Neste intervalo de densidades, estudamos diversas estruturas, nas quais se situam os nanotubos (2n, n), com n variando de 3 a 7. O principal resultado que discutiremos a seguir, é a identificação de uma instabilidade estrutural do nanotubo (2n, n), que o transforma em um nanofio de paredes facetadas (2n, n)_{fac}. Os fios (2n, n)_{fac} são estreitos em uma direção e largos na direção perpendicular a esta, quando se olha para o nanofio perpendicularmente ao seu eixo. As estruturas dos nanotubos (n, n) são mostradas na figura (5.7), as dos nanotubos (2n, n) na figura (5.8) e as dos nanofios (2n, n)_{fac} na figura 5.10.

Na figura 5.20 são mostrados os gráficos da tensão elástica f em função de λ para nanofios

e nanotubos de Au, Ag e Au-NR. Os quadrados na figura 5.20 são referentes aos valores da tensão elástica dos fios $\text{fcc}(3/3)_1$ e $\text{fcc}(4/3)$ (Figura 5.1) e aos fios $\text{fcc}(4/4)$, $\text{fcc}(5/5)_{ab}$, $\text{fcc}(5/7)$ e $\text{fcc}(8/6)$ (Figura 5.2), em ordem crescente de densidade. Estes fios têm suas estruturas derivadas de um corte de átomos de uma rede fcc com o eixo do fio na direção [110], com exceção do fio $\text{fcc}(5/5)_{ab}$ que difere do fio $\text{fcc}(5/5)$ por uma linha de átomos paralela ao seu eixo, que sofre uma translação de metade da distância interatômica ao longo do eixo do fio. Os círculos na figura 5.20 são referentes aos valores de f dos nanotubos (5, 5), (6, 3), (6, 6), (8, 4), (10, 5), (12, 6) e (14, 7) em ordem crescente de densidade. Os triângulos na figura (5.20) são referentes aos valores de f dos fios $(6,3)_{fac}$, $(8,4)_{fac}$, $(10,5)_{fac}$, $(12,6)_{fac}$, e $(14,7)_{fac}$, em ordem crescente de densidade. No caso do Au, o fio $(8,4)_{fac}$ relaxou para a estrutura $(8,4)_{fac}$ da figura 5.11(c). Para o Ag e o Au-NR, não foram realizados cálculos de estrutura eletrônica para os fios $\text{fcc}(5/7)$, $\text{fcc}(8/6)$, $(12,6)_{fac}$, $(14,7)_{fac}$ e para os tubos (12, 6) e (14, 7). O símbolo \times , que aparece nos gráficos da figura (5.20), representa os valores de f para o fio $(8,4)_{quad2}$ [Fig. 5.11(e)], sendo que esta estrutura foi observada recentemente em um trabalho experimental [14].

No caso dos fios de Ag da figura 5.20(b), os derivados da rede fcc, representados na figura pelos quadrados, são os que têm os menores valores de f para suas respectivas densidades. Os fios $\text{fcc}(3/3)_1$ e $\text{fcc}(4/4)$ são mínimos locais da curva $f \times \lambda$, resultado que está em concordância com o que foi observado para o Ag por Jia *et al.* [50]. Os nanotubos são as estruturas com os maiores valores de f para as respectivas densidades no Ag, enquanto que os fios $(2n,n)_{fac}$ estão em uma posição intermediária entre os nanotubos e os fios fcc. O fio $(8,4)_{quad2}$ tem um valor de f um pouco menor que o do fio $(8,4)_{fac}$. Recentemente, em um trabalho experimental realizado por Lagos *et al.* [14], o fio $(8,4)_{quad2}$ foi observado através de microscopia de alta resolução para o Ag. Vale a pena observar que os fios da figura 5.11 têm aproximadamente a mesma densidade atômica e estruturas bastante semelhantes, no sentido de que é possível transformar uma estrutura em outra sem grandes transformações estruturais. Entre estas estruturas, a que tem o menor valor de f no Ag é a estrutura $(8,4)_{quad2}$ que foi observada experimentalmente.

No caso do Au da figura 5.20(c), os nanotubos são bastante competitivos com os fios fcc e com os fios $(2n,n)_{fac}$. Na região de densidade em torno de 2,1 átomos/Å, os fios $(6,3)_{fac}$, $\text{fcc}(3/3)_1$ e o tubo (6, 3), têm os seus valores de f praticamente degenerados. Na região de densidade em torno de 2,5 átomos/Å, o tubo (6, 6) é mais estável do que o fio $\text{fcc}(4,3)$. Para $\lambda \simeq 2,9$ átomo/Å a estrutura $(8,4)_{fac}$ é a que tem o menor valor de f . Nesta região de densidade, a estrutura $(8,4)_{quad2}$ é a que tem o maior valor de f e por conseguinte a mais desfavorável. Para $\lambda \simeq 3,6$ átomos/Å, o fio $(10,5)_{fac}$ tem o menor valor de f , sendo portanto o mais favorável. Porém, nesta região de densidade os fios $\text{fcc}(5/5)$, $(10,5)_{fac}$ e o tubo (10, 5) têm seus respectivos valores de f muito próximos uns dos outros. A diferença entre os valores de f entre estes fios é de no máximo $\sim 15\text{meV}$, ou seja, da ordem das flutuações da energia térmica à temperatura ambiente.

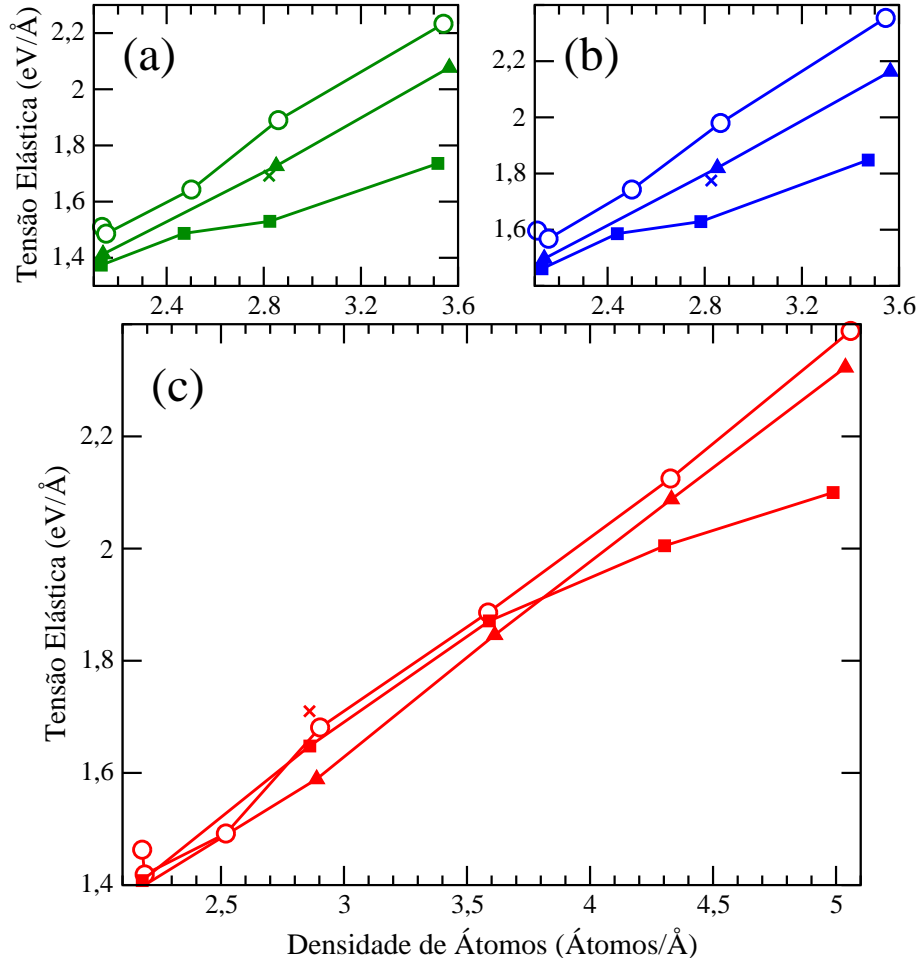


Figura 5.20: A figura mostra a tensão elástica (f) dos nanofios e nanotubos em função das suas respectivas densidades de átomos por unidade de comprimento (λ). Na letra (a), de verde, estão os valores de f para os nanofios e nanotubos de Au-NR, na letra (b), de azul, estão os valores de f para o Ag e na letra (c), em vermelho, os valores de f para o Au. Os quadrados representam as estruturas derivadas da rede fcc da figura 5.1(c),(f) e da figura 5.2. Os círculos representam os nanotubos figura 5.8 e o nanotubo (6,6) da figura 5.7. Os triângulos representam as estruturas facetadas $(2n,n)_{fcc}$ da figura 5.10. O símbolo \times representa a estrutura da $(8,4)_{quad2}$ da figura 5.11(e).

No caso de valores de λ maiores que 3,6 átomos/Å, ocorre uma inversão nos valores de f , onde as estruturas derivadas da rede fcc se tornam mais estáveis para as suas respectivas densidades. Quando realizamos um cálculo não relativístico para os nanofios e nanotubos de Au, o comportamento da curva $f \times \lambda$ se torna bastante parecido com o comportamento do Ag, fato este que confirma novamente que o efeito relativístico favorece as estruturas de baixa coordenação no Au e não no Ag. Na figura 5.21 são mostrados, para o Au-NR na letra (a), para o Ag na letra (b) e para o Au na letra (c), os gráficos da energia em função da densidade de átomos. As energias mostradas na figura são relativas à energia do átomo isolado. Os quadrados, triângulos, círculos e outros símbolos representam reespectivamente as mesmas estruturas que os símbolos equivalentes da figura (5.20). Estes gráficos de energia confirmam o que foi observado para a tensão elástica.

Para o Ag, as estruturas compactas derivadas da rede fcc são as mais estáveis e, dentre as estruturas da figura 5.11, a estrutura $(8,4)_{quad2}$ é a de menor energia. Porém, a estrutura $(8,4)_{quad2}$ é menos estável que a estrutura fcc(4/4), sendo que as duas competem na mesma região de densidade. Para o Au, as estruturas de menor energia em suas respectivas regiões de densidade são em ordem crescente de λ : $(6,3)_{fac}$, $(6,6)$, $(8,4)_{fac}$, $(10,5)_{fac}$, fcc(5/7) e fcc(8/6). Seguindo o aumento da densidade de átomos, a partir de um determinado valor de λ , as estruturas compactas derivadas da rede fcc se tornam mais estáveis em energia que os nanotubos e os fios $(2n,n)_{fac}$. O fato dos fios $(2n,n)_{fac}$ serem mais estáveis que os tubos (12,6) pode explicar o porque os tubos não quirais de Au ainda não foram observados experimentalmente.

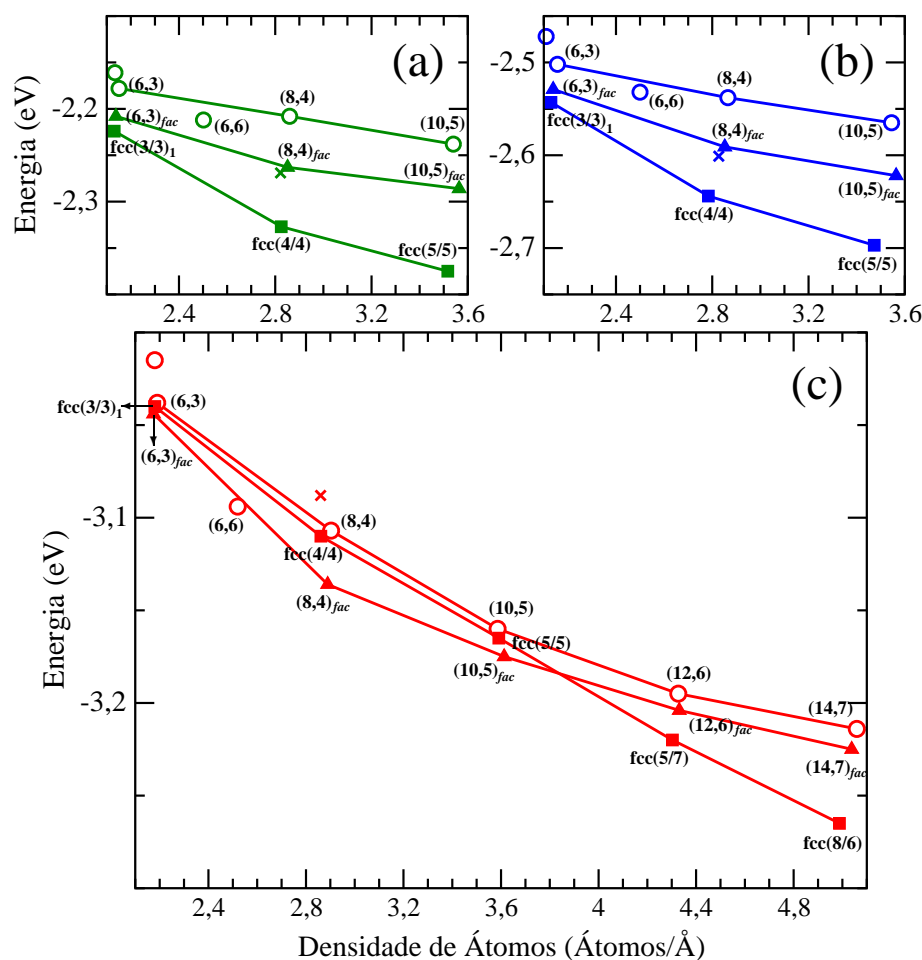


Figura 5.21: A figura mostra a energia de coesão por átomo (E_c) dos nanofios e nanotubos em função das suas respectivas densidades de átomos por unidade de comprimento (λ). Na letra (a), de verde, estão os valores de E_c para os nanofios e nanotubos de Au-NR, na letra (b), de azul, estão os valores de E_c para o Ag e na letra (c), em vermelho, os valores de E_c para o Au. Os quadrados representam as estruturas derivadas da rede fcc da figura 5.1(c),(f) e da figura 5.2. Os círculos representam os nanotubos figura 5.8 e o nanotubo $(6,6)$ da figura 5.7. Os triângulos representam as estruturas facetadas $(2n,n)_{fac}$ da figura 5.10. O símbolo \times representa a estrutura da $(8,4)_{quad2}$ da figura 5.11(e).

Passamos agora a examinar mais detalhadamente a instabilidade dos tubos $(2n, n)$ do Au. A energia de coesão por átomo (E_c) de um nanotubo é proporcional ao inverso do quadrado do seu diâmetro (d) [61]. Na figura 5.22(a) são mostrados os valores de E_c em função de d para os nanotubos (n, m) de Au. A função:

$$E_c = \frac{5,851}{d^2} - 3,257 \quad (5.8)$$

é o resultado da interpolação dos valores dos pontos (E_c, d) dos diversos nanotubos. A curva de cor preta da figura 5.22(a) mostra o desenho desta função. Pela figura podemos observar que a energia de um nanotubo de Au é bem descrita por uma função que é proporcional ao quadrado do inverso do seu diâmetro, um resultado que já foi reportado na literatura para nanotubos de outros materiais.

Na figura 5.22(b), mostramos os valores de E_c dos nanotubos $(2n, n)$, dos nanofios fcc e $(2n, n)_{fac}$ de Au, em função do inverso do diâmetro efetivo destes fios ($1/d$). No caso dos tubos $(2n, n)$, o diâmetro efetivo equivale ao diâmetro real do tubo. A função:

$$E_c^{(2n,n)} = 5,200(1/d)^2 - 3,248, \quad (5.9)$$

é o resultado da interpolação dos pontos $(E_c, 1/d)$ destes nanotubos, é desenhada em negro na figura 5.22(b), sendo que os pontos $(E_c, 1/d)$ são mostrados pelos círculos negros.

Já no caso dos fios fcc e dos fios $(2n, n)_{fac}$, o diâmetro efetivo de cada um destes fios é igual ao valor do diâmetro do tubo $(2n, n)$ que tem uma densidade de átomos equivalente à densidade do fio em questão. Desta forma, quando comparamos a energia em função do diâmetro, estamos indiretamente comparando a energia em função da densidade, o que nos permite identificar as estruturas mais estáveis para cada regime de densidade, ou para cada região de diâmetro efetivo, no caso. Os pontos $(E_c, 1/d)$ para os fios facetados $(2n, n)_{fac}$, são representados pelos losangos vermelhos na figura 5.22(b). No caso deste fio temos 6 arestas e dois planos de átomos paralelos entre si. Pode-se aproximar a energia E_c destes fios por uma constante multiplicada pelo inverso do seu diâmetro efetivo (d), onde o número de átomos no fios é proporcional a $(1/d)$. A função:

$$E_c^{fac} = 1,376(1/d) - 3,351, \quad (5.10)$$

é o resultado da interpolação dos pontos $(E_c, 1/d)$ dos fios $(2n, n)_{fac}$. Nesta interpolação foi desprezado o ponto correspondente ao fio $(6,3)_{fac}$, pois este tem um diâmetro efetivo muito pequeno e foge do comportamento dos outros fios $(2n, n)_{fac}$ cujos pontos $(E_c, 1/d)$ se encaixam perfeitamente na curva gerada pela interpolação. A curva em vermelho na figura 5.22(b) mostra o desenho da função E_c^{fac} . Os pontos $(E_c, 1/d)$ para os fios fcc

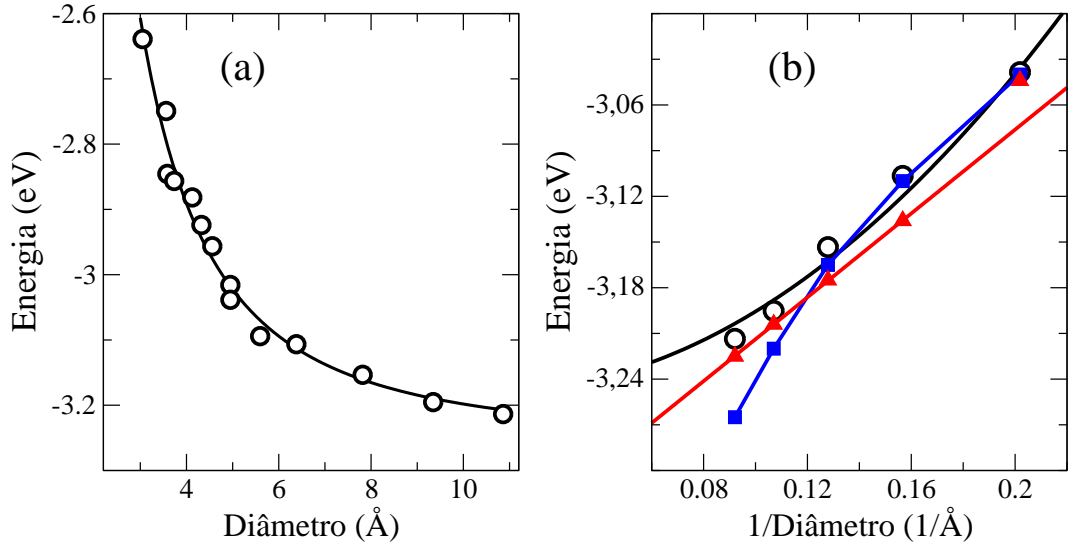


Figura 5.22: A figura da letra (a) mostra as energias (E_c) dos nanotubos de Au em função dos seus respectivos diâmetros (d). Sendo que estes valores são representados na figura pelos círculos negros. A figura da letra (b) mostra as energias E_c dos nanotubos $(2n, n)$ (círculos negros), dos fios com geometrias fcc (quadrados azuis) e dos fios $(2n, n)_{fac}$ (triângulos vermelhos), em função do inverso do diâmetro efetivo do fio, $(1/d)$. Nos nanotubos $(2n, n)$, os diâmetros efetivos equivalem aos seus reais diâmetros. No caso dos nanofios fcc e $(2n, n)_{fac}$, o diâmetro efetivo de cada fio é igual ao do nanotubo que possui uma densidade de átomos equivalente.

são representados pelos quadrados azuis na figura 5.22(b) e a curva em azul neste caso é apenas um guia de olhos interceptando estes pontos.

Podemos observar na figura 5.22(b) que as curvas $E_c^{(2n, n)}$ e E_c^{fac} não se interceptam, sendo que a curva E_c^{fac} tem um valor menor de energia para qualquer $1/d$. Quando comparamos os valores de E_c dos fios $(2n, n)_{fac}$ e dos tubos $(2n, n)$, para um mesmo n , o fio $(2n, n)_{fac}$ tem sempre sua energia menor do que a do tubo. Vale lembrar que para um mesmo n , o fio e tubo citados acima possuem praticamente a mesma densidade de átomos. Desta forma, em qualquer regime de densidade, o fio $(2n, n)_{fac}$ é sempre mais estável que o tubo $(2n, n)$, o que pode ser a razão pela qual os tubos não quírais nunca foram observados experimentalmente para o Au.

A natureza da transformação $(2n, n) \rightarrow (2n, n)_{fac}$ pode ser elucidada calculando-se a barreira de energia envolvida nessa transformação. Nosso resultado para esta barreira, no caso do tubo $(10, 5)$, é 3 meV dentro da precisão do método, um valor bem menor que as flutuações da energia térmica à temperatura ambiente. Isso indica que os tubos $(2n, n)$ são instáveis termicamente em temperaturas acima de 40 K (estimada utilizando o valor da barreira).

Quando o valor de n se torna infinitamente grande, tubo $(2n, n)$ pode ser aproximado por um plano de átomos e o fio $(2n, n)_{fac}$ pode ser aproximado por dois planos paralelos de átomos interagindo. Neste caso o valor do diâmetro efetivo d tende para infinito

enquanto que $1/d$ tende para 0. Para $1/d=0$, a energia de coesão do tubo $(2n, n)$ dada pela curva E_c^{tubo} é igual a $-3,248\text{eV}$, enquanto que a energia de coesão calculada para um plano de átomos é de $-3,268\text{ eV}$. Este resultado mostra que o plano de átomos é uma ótima aproximação para o tubo com diâmetro infinito. A energia do fio $(2n, n)_{fac}$ para $1/d=0$, obtida pela curva E_c^{fac} , é igual a $-3,351\text{ eV}$, enquanto que a energia de coesão de dois planos paralelos de átomos é de $-3,403\text{ eV}$. Neste caso, os dois planos de átomos adotaram o empilhamento $[110]$ da rede fcc, enquanto que no caso do fio $(2n, n)_{fac}$ os dois planos de átomos teriam o mesmo empilhamento do fio. Este resultado mostra que é a interação entre os dois planos paralelos de átomos que garante que as curvas do tubo E_c^{tubo} e do fio facetado E_c^{fac} não se cruzem. Pois como uma curva é linear e a outra é quadrática, a interação entre os dois planos desloca a energia no ponto $1/d=0$ do fio $(2n, n)_{fac}$ para baixo.

Os fios com a estrutura derivadas da rede fcc são representados na figura 5.22(b) pelos quadrados azuis e a curva em azul, neste caso, é apenas um guia de olhos interceptando estes pontos. Podemos observar na figura 5.22(b) que as estruturas fcc são as de menor energia para diâmetros grandes ($1/d < 0,12$) e são menos estáveis do que os fios $(2n, n)_{fac}$ para pequenos diâmetros ($1/d > 0,12$). No caso do Ag, as estruturas fcc são sempre as de menor energia, e neste caso é mais uma vez uma manifestação do efeito relativístico no Au favorecendo estruturas de menor coordenação. Na figura 5.22(b), as estruturas de menor energia (*estruturas mágicas*), para cada regime de densidade (diâmetro efetivo), são em ordem crescente de diâmetro: $(6,3)_{fac}$, $(8,4)_{fac}$, $(10,5)_{fac}$, fcc(5,7) e fcc(8,6). Em estruturas mais compactas, com mais átomos internos, os efeitos de superfície se tornam menos importantes energeticamente em comparação com o ganho em energia obtidos pelos átomos de bulk internos. Desta forma para grandes densidades os fios fcc se tornam mais estáveis que os fios $(2n, n)_{fac}$.

Tabela 5.1: A tabela abaixo mostra para os nanofios e nanotubos de Ag: a densidade linear de átomos (λ); a energia E_c (relativa à energia do átomo isolado); e o número de canais cruzando o nível de Fermi na estrutura de bandas (resultados estes obtidos por cálculos GGA-DFT). O sinal [*] significa que pelo menos uma degenerescência é observada.

Estrutura	λ (átomos/Å)	E (eV/átomo)	Canais
Ag - fcc(2/2)	1.43	-2.401	3
Ag - fcc(3/2)	1.78	-2.448	4
Ag - fcc(3/3) ₁	2.13	-2.543	5
Ag - fcc(4/2) ₂	2.14	-2.482	5
Ag - fcc(4/2) ₁	2.14	-2.486	5
Ag - fcc(4/3)	2.44	-2.579	6
Ag - fcc(4/4)	2.78	-2.644	6
Ag - fcc(5/5)	3.47	-2.697	8
Ag - hcp(4/4)	1.79	-2.408	4
Ag - hcp(5/5) ₁	2.17	-2.470	3
Ag - hcp(5/5) ₂	2.17	-2.470	3
Ag - hcp(6/6) ₃	2.64	-2.529	0
Ag - hcp(6/6) ₁	2.64	-2.547	3
Ag - hcp(6/6) ₂	2.68	-2.549	2
Ag - duplo zigzag	1.45	-2.286	3
Ag - EG	1.72	-2.360	0
Ag - fcc(3/2) _{ab}	1.78	-2.450	4
Ag - piramidal	2.14	-2.442	5*
Ag - NF(5, 5)	2.37	-2.550	6*
Ag - (8,4) _{quad2}	2.83	-2.601	6*
Ag - fcc(5/5) _{ab}	3.47	-2.698	8
Ag - (3, 2)	1.13	-2.208	3
Ag - (3, 3)	1.42	-2.321	3*
Ag - (4, 3)	1.52	-2.400	3
Ag - (4, 4)	1.70	-2.409	3*
Ag - (5, 3)	1.81	-2.428	5
Ag - (5, 4)	1.93	-2.441	5
Ag - (5, 5)	2.11	-2.472	5*
Ag - (6, 3)	2.16	-2.502	5*
Ag - (6, 6)	2.50	-2.532	5*
Ag - (8, 4)	2.87	-2.538	7*
Ag - (10, 5)	3.55	-2.565	7*
Ag - (6,3) _{fac}	2.14	-2.529	5
Ag - (8,4) _{fac}	2.85	-2.591	6*
Ag - (10,5) _{fac}	3.56	-2.622	8*

Tabela 5.2: A tabela abaixo mostra para os nanofios e nanotubos de Au: a densidade linear de átomos (λ); a energia E_c (relativa à energia do átomo isolado); a energia E_c obtida de um cálculo não relativístico; o número de bandas cruzando o nível de Fermi (resultados estes obtidos por cálculos GGA-DFT). O sinal [*] significa que pelo menos uma degenerescência é observada.

Estrutura	λ (átomos/Å)	E (eV/átomo)	E^{NR} (eV/átomo)	Canais
Au - fcc(2/2)	1.45	-2.845	-2.097	3
Au - fcc(3/2)	1.82	-2.920	-2.139	4
Au - fcc(4/2) ₂	2.17	-2.950	-2.167	5
Au - fcc(4/2) ₁	2.18	-2.975	-2.169	5
Au - fcc(3/3) ₁	2.18	-3.040	-2.224	5
Au - fcc(4/3)	2.53	-3.030	-2.267	6
Au - fcc(4/4)	2.86	-3.110	-2.327	6
Au - fcc(5/5)	3.59	-3.165	-2.375	8
Au - fcc(5/7)	4.30	-3.220	-	9
Au - fcc(8/6)	4.99	-3.265	-	12
Au - hcp(4/4)	-	-	-2.103	-
Au - hcp(5/5) ₂	2.19	-2.909	-2.167	3
Au - hcp(5/5) ₁	2.20	-2.935	-2.167	2
Au - hcp(6/6) ₁	2.61	-3.006	-2.230	3
Au - hcp(6/6) ₃	2.63	-2.982	-2.213	0
Au - hcp(6/6) ₂	2.63	-2.977	-2.206	2
Au - duplo zigzag	1.48	-2.753	-	3
Au - EG	1.76	-2.831	-	0
Au - fcc(3/2) _{ab}	1.82	-2.922	-2.141	4
Au - piramidal	2.19	-2.877	-2.133	5*
Au - NF(5, 5)	2.39	-2.912	-2.231	5*
Au - (8,4) _{quad2}	2.86	-3.088	-2.269	6*
Au - fcc(5/5) _{ab}	3.60	-3.166	-2.375	8*
Au - (3, 2)	1.14	-2.639	-1.919	3
Au - (3, 3)	1.42	-2.750	-2.028	3*
Au - (4, 3)	1.54	-2.856	-2.096	3
Au - (4, 4)	1.75	-2.877	-2.102	5*
Au - (5, 3)	1.84	-2.924	-2.118	5
Au - (5, 4)	1.98	-2.956	-2.128	5
Au - (5, 5)	2.18	-3.015	-2.161	5*
Au - (6, 3)	2.19	-3.038	-2.178	5*
Au - (6, 6)	2.52	-3.094	-2.212	5*
Au - (8, 4)	2.90	-3.107	-2.208	7*
Au - (10, 5)	3.59	-3.160	-2.238	9*
Au - (12, 6)	4.33	-3.195	-	9*
Au - (14, 7)	5.06	-3.214	-	11*
Au - (6,3) _{fac}	2.18	-3.044	-2.208	5
Au - (8,4) _{fac}	2.89	-3.136	-2.263	-
Au - (10,5) _{fac}	3.61	-3.175	-2.286	8*
Au - (12,6) _{fac}	4.33	-3.204	-	10*
Au - (14,7) _{fac}	5.04	-3.225	-	12*

5.4.3 Estrutura Eletrônica

Em um sistema estendido em uma dimensão como um nanofio, a condutividade é dada pelo número de bandas que cruzam o nível de Fermi. Estas bandas são os canais de condução para o transporte balístico dos elétrons. Dayong Cheng *et al* [47] observaram que para nanofios de Ag a condutividade quântica G é a constante $G_0 = 2e^2/h$ multiplicada pelo número de canais de condução do fio.

A figura 5.23 mostra as estruturas de bandas dos fios fcc e hcp de Ag. A figura 5.24 mostra as estruturas de bandas dos fios fcc e hcp de Au. No caso dos fios com geometrias derivadas da rede fcc, o período da célula unitária foi dobrado, ou seja, fizemos o dobramento (folding) das bandas na metade da zona de Brillouin, para melhor comparação. Na parte de cima de cada uma das figuras 5.23 e 5.24 são mostradas as estruturas de bandas dos fios fcc e abaixo destas estão as dos seus respectivos correspondentes hcp. Desta forma, podemos comparar as estruturas de bandas dos fios fcc com as dos seus respectivos correspondentes hcp. No caso no fio hcp(6/6)₃ um gap foi aberto na região do nível de Fermi tornando o fio semi-condutor para o Au e o Ag. Uma diferença no número de bandas cruzando nível de Fermi entre o Au e o Ag foi observada no fio hcp(5/5)₁.

As tabelas 5.1 e 5.2 mostram o número de canais de condução para os nanofios de Ag e Au respectivamente. Como esperado, podemos observar uma tendência geral de aumento do número de canais de condução com o aumento da densidade atômica, nos fios derivados da rede fcc, nos nanotubos (n, m) e nos fios $(n, m)_{fac}$ para o Au e o Ag. Esta é apenas uma tendência geral, pois podemos observar fios com densidades diferentes e com o mesmo número de canais de condução. As tabelas 5.1 e 5.2 mostram o número de canais de condução para os nanofios de Ag e Au respectivamente.

Para ilustrar a forte conexão entre a geometria e a estrutura eletrônica dos nanofios, fizemos uma análise da projeção da densidade de estados sobre os orbitais atômicos (PDOS) para o fio fcc(2/2) de Ag e para o seu correspondente hcp(4/4). No caso do fio fcc(2/2), temos duas classes de átomos: uma com coordenação 6 e outra com coordenação 7. Na estrutura de bandas do fio fcc(2/2) da figura 5.23, podemos observar 3 bandas cruzando o nível de Fermi, sendo que estas bandas não têm degenerescência. A primeira delas começa no ponto Γ com uma energia de $1,20eV$, seguindo na direção de $k = \pi/2a$ até atingir uma energia de $-2.85eV$ (considerando que a energia no nível de Fermi é $0 eV$). Esta banda que chamaremos de "B1" tem uma forte contribuição dos orbitais s dos átomos de coordenação 6 e 7. As outras duas bandas que cruzam o nível de Fermi começam no ponto Γ em: $-1.73eV$ (vamos chamar esta banda de B2) e em $-1.09eV$ (vamos chamar esta banda de B3). Estas duas bandas seguem paralelamente até atingirem o ponto $k = \pi/2a$ em $-0.59eV$ (B2) e em $0.02eV$ (B3), nestes pontos as duas bandas são rebatidas de volta para o ponto Γ , para energias mais altas.

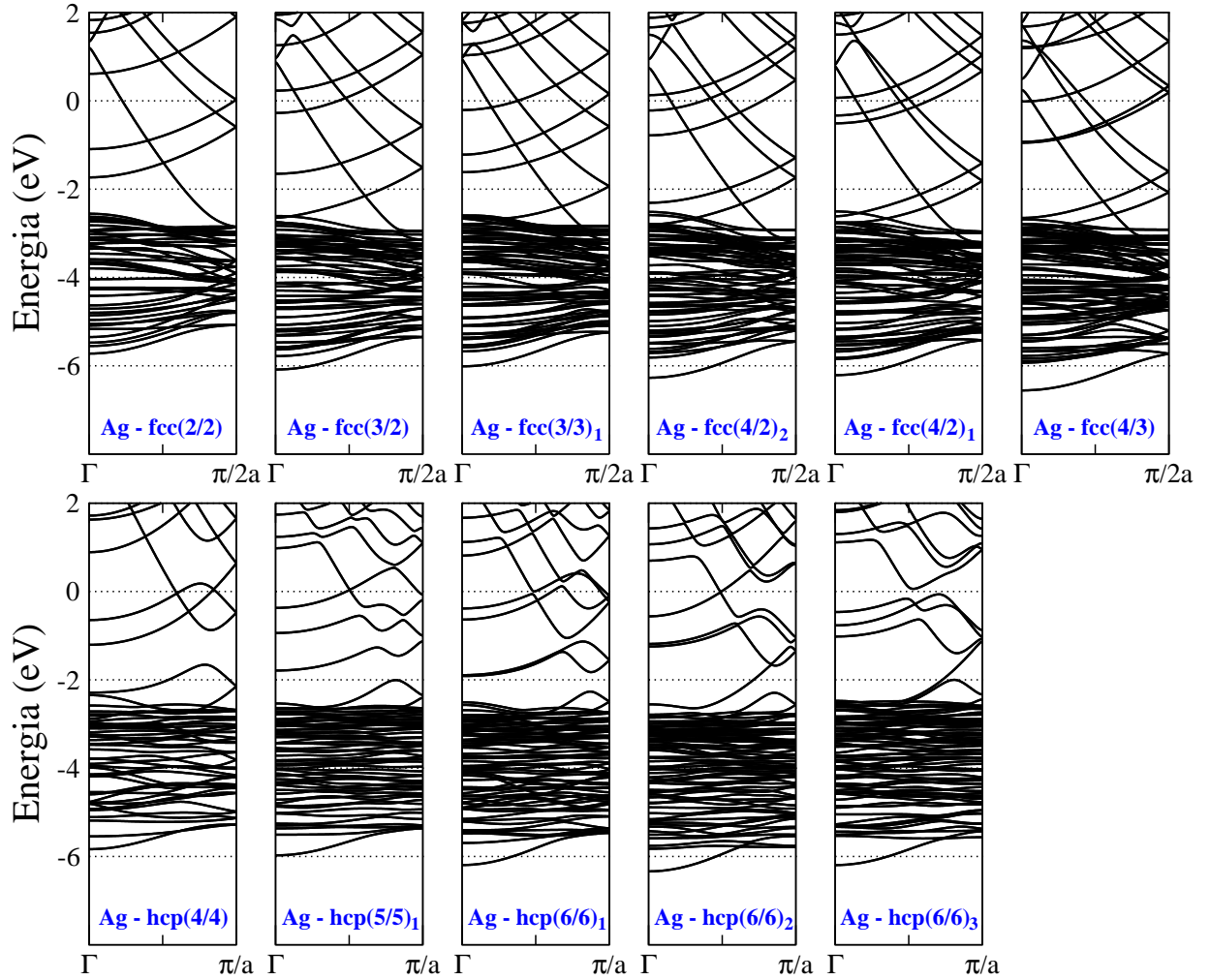


Figura 5.23: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanofios de Ag cujas estruturas são derivadas das redes fcc e hcp. As estruturas de bandas dos fios fcc foram calculadas com o período da célula unitária dobrado.

Lembrando que a célula unitária foi dobrada, este segundo "braço" de cada uma das três bandas na verdade se situa no intervalo entre o ponto $k = \pi/2a$ e o limite da zona de Brillouin em π/a . A banda B2 é menor em energia que a banda B3 e tem contribuição majoritária na sua formação do orbital s dos átomos de coordenação 6 além de uma pequena contribuição dos orbitais d dos átomos de coordenação 6 e 7. A banda B3, de energia mais alta, tem contribuição majoritária do orbital s dos átomos de coordenação 7 e também uma pequena contribuição dos orbitais d , dos átomos de coordenação 6 e 7. A banda de condução B4 começa no ponto $k = 0$ com uma energia de $0,88eV$ e cresce em energia à medida em que segue para $k = \pi/2a$. Esta banda é dominada pelos elétrons s dos átomos de coordenação 6 mas também tem uma significativa contribuição dos elétrons s dos átomos de coordenação 7.

No caso do fio hcp(4/4) de Ag, temos 3 bandas cruzando o nível de Fermi, sendo que uma destas bandas cruza o nível de Fermi 2 vezes, como podemos observar na figura 5.23. Este

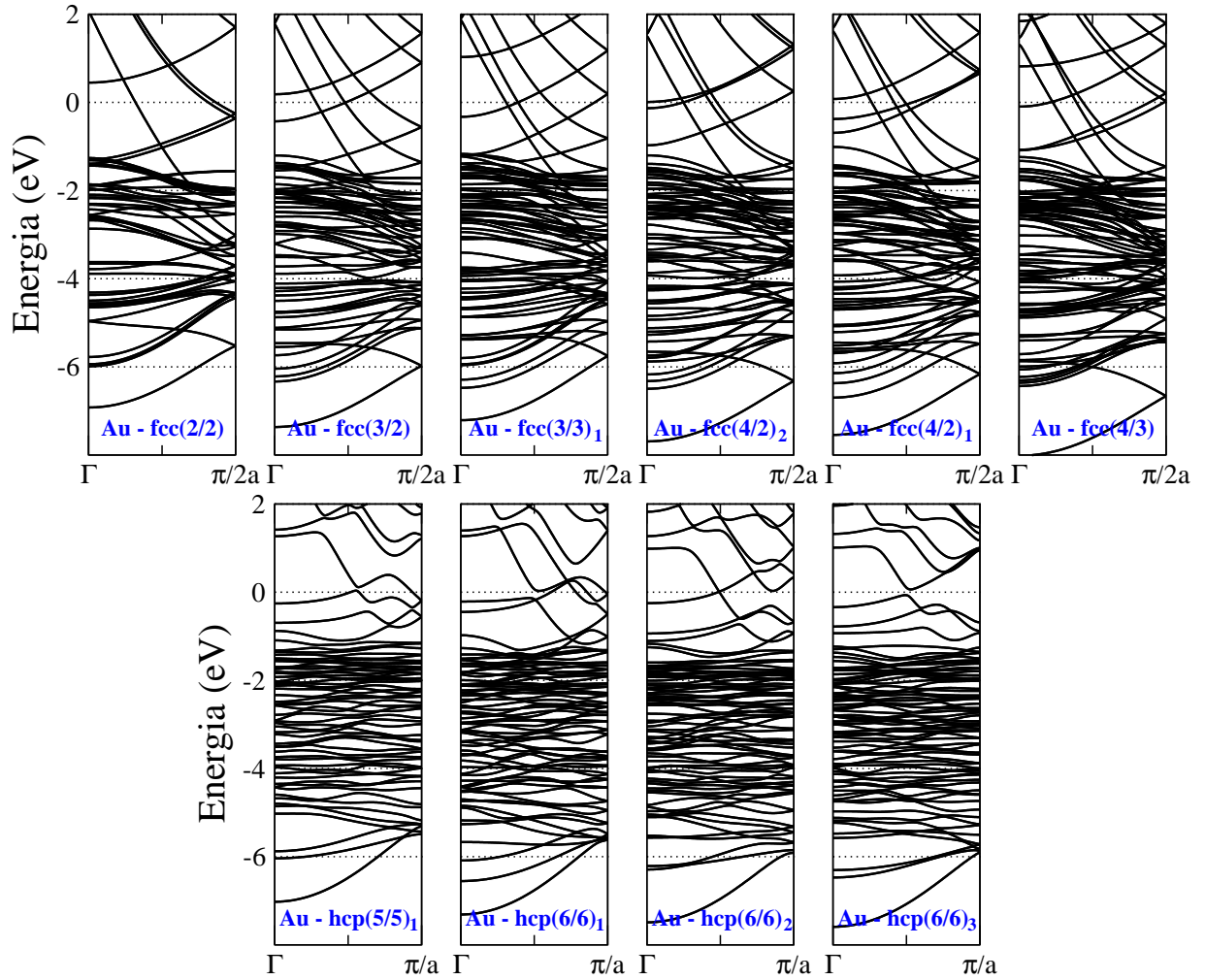


Figura 5.24: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanofios de Au cujas estruturas são derivadas das redes fcc e hcp. As estruturas de bandas dos fios fcc foram calculadas com o período da célula unitária dobrado.

fio possui grupos de átomos com coordenação 4, 7 e 8. As bandas B1 e B2 que se cruzam no fio fcc(2/2), se separaram no fio hcp(4/4), formando duas outras bandas C1 e C2. A banda C1 mais localizada e mais funda em energia, começa em Γ com uma energia de -2.29eV e o topo da banda atinge -1.68eV . Essa banda é dominada pelos elétrons s dos átomos de coordenação 4, mas também tem contribuição dos elétrons s dos átomos de coordenação 7, e é fortemente hibridizada com os elétrons d , principalmente dos átomos de coordenação 7. O fundo da banda C2 tem uma energia de -0.88eV . Esta banda tem forte contribuição dos elétrons s dos átomos de coordenação 7 e 8. O ramo desta banda que cruza o nível de Fermi é o que se dirige do fundo da banda para o ponto Γ .

A banda C3 do fio hcp(4/4), que no fio fcc(2/2) corresponde à banda B3, não sofre grandes modificações de um fio para o outro. Ela é dominada pelos elétrons s dos átomos de coordenação 7, da mesma forma que a banda B3 do fio fcc(2/2). As bandas B2 e B4, que no fio fcc(2/2) se cruzam, se separam no caso do fio hcp(4/4) formando duas novas

bandas. Uma das duas resultantes é mais funda em energia e cruza o nível de Fermi 2 vezes. O topo desta banda está localizada em $0.17eV$. Esta banda é dominada pelos elétrons s dos átomos de coordenação 4, com uma pequena contribuição dos elétrons s dos átomos de coordenação 7.

De um modo geral, a mudança estrutural do fio fcc para um correspondente hcp dobra o período do fio, quebrando as simetrias de translação do período simples, além de mudar a coordenação dos átomos. Com isso, ocorre o surgimento de gaps na estrutura de bandas, onde nos fios fcc eram encontrados cruzamentos de bandas. Como exemplo, no caso do fio hcp(6/6)₃, um gap foi aberto na região do nível de Fermi, tornando o fio semi-condutor para o Au e o Ag. Uma diferença no número de bandas cruzando nível de Fermi entre o Au e o Ag foi observada no fio hcp(5/5)₁. Este resultados foi observado tanto para o Au como para o Ag e em várias estruturas fcc e hcp, sendo portanto uma tendência geral observada nos fios.

A figura 5.25 mostra as estruturas de bandas dos nanotubos (n, m) de Ag e a figura 5.26 mostra as estruturas de bandas dos nanotubos (n, m) de Au. Os nanotubos de Ag (n, m) com $n = 3, 4$ têm três bandas cruzando o nível de Fermi; os nanotubos com $n = 5, 6$ têm cinco bandas cruzando o nível de Fermi; os nanotubos $(8, 4)$ e $(10, 5)$ têm sete bandas cruzando o nível de Fermi. Estes resultados estão em concordância com os observados por Elizondo e Mintmire [55], que realizaram cálculos não relativísticos para nanotubos de prata. Os nanotubos (n, m) de Au têm os mesmos números de canais de condução dos nanotubos (n, m) de Ag, com duas exceções: (i) o nanotubo $(4, 4)$ de Au tem 5 bandas cruzando o nível de Fermi enquanto o de Ag tem 3; (ii) o nanotubo $(10, 5)$ de Au tem 9 bandas enquanto o de Ag tem 7. Os resultados obtidos aqui para os nanotubos de Au (n, m) para $n=3,4$ e 5 estão de acordo com os reportados por Senger *et al* [57].

Analizando a PDOS dos tubos $(4, 4)$ de Au e de Ag, podemos observar que as bandas d são mais fundas em energia em relação às bandas s no Ag do que no Au. O efeito relativístico mais intenso no Au, diminui a energia dos orbitais s em relação aos orbitais d , o que causa uma maior hibridização $s-d$ e, em geral, provoca uma diminuição na distância de ligação entre os átomos, devido ao aumento da ordem de ligação. De fato, observamos uma contração de 4% no comprimento da célula unitária na direção do fio de Au em relação ao de Ag. Esta redução da energia das bandas s , promovida pelo efeito relativístico no tubo $(4, 4)$ de Au, faz com que as duas bandas s que começam no ponto Γ em $-0,06eV$ e $-0,01eV$ cruzem o nível de Fermi, enquanto que as duas bandas correspondentes no Ag, começam em aproximadamente em $0,01eV$ no ponto Γ , e portanto, não cruzam o nível de Fermi.

Elizondo e Mintmire [55] observaram também que a adição de uma cadeia de átomos no interior de um nanotubo de Ag, aumenta em uma unidade o número de bandas cruzando o nível de Fermi deste nanotubo. O mesmo resultado foi observado aqui para o nanofio

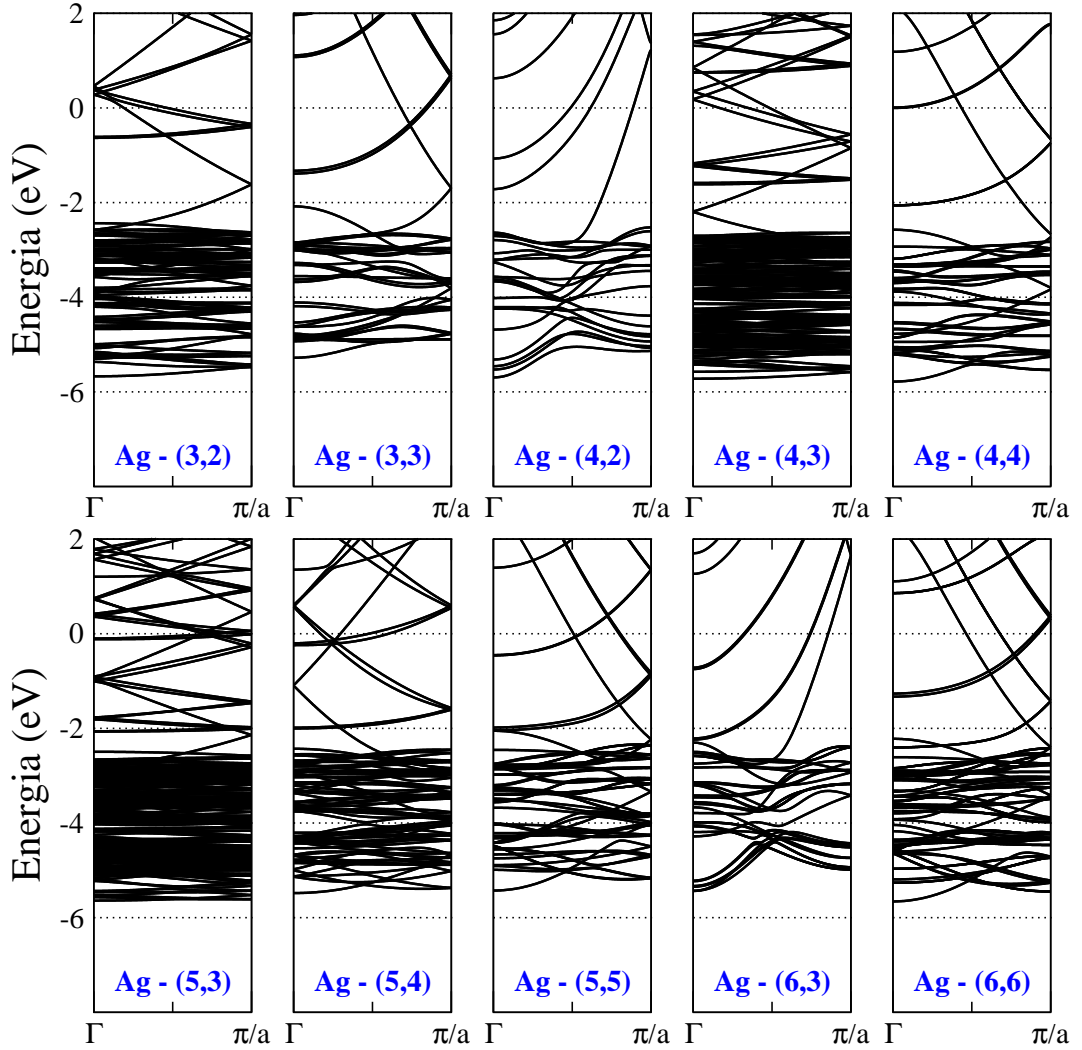


Figura 5.25: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos (n, m) de Ag.

NF(5, 5), que corresponde ao nanotubo (5, 5), com uma cadeia de átomos em seu interior. Observamos, para este fio, 6 bandas cruzando nível de Fermi contra 5 bandas do tubo (5, 5), conforme pode ser visto na figura 5.27, onde mostramos as estruturas de bandas do fio NF(5, 5) de Au e Ag. Elizondo e Mintmire estudaram as estruturas de bandas da cadeia linear, do tubo (7, 4) e do fio NF(7, 4) de Ag. A estrutura do fio NF(7, 4) corresponde à do tubo (7, 4) com uma cadeia de átomos em seu interior. Segundo esses autores, a adição de uma cadeia de átomos no interior de um nanotubo (n, m) de Ag, diminui a energia das bandas do nanofio NF(n, m) em relação ao nível de Fermi. Além disso, a banda que cruza o nível de Fermi na cadeia linear de Ag livre sobe em energia em relação ao nível de Fermi, quando esta é introduzida no interior do fio NF(7, 4). Desta forma, é uma banda logo acima do nível de Fermi no tubo (7, 4) que diminui em energia relativamente ao nível de Fermi e passa a cruzá-lo. Então o número de bandas cruzando o nível de Fermi passa de 5 no tubo (7, 4) para 6 no fio NF(7, 4).

O mesmo comportamento é observado para as estruturas de bandas do tubo (5, 5) e para

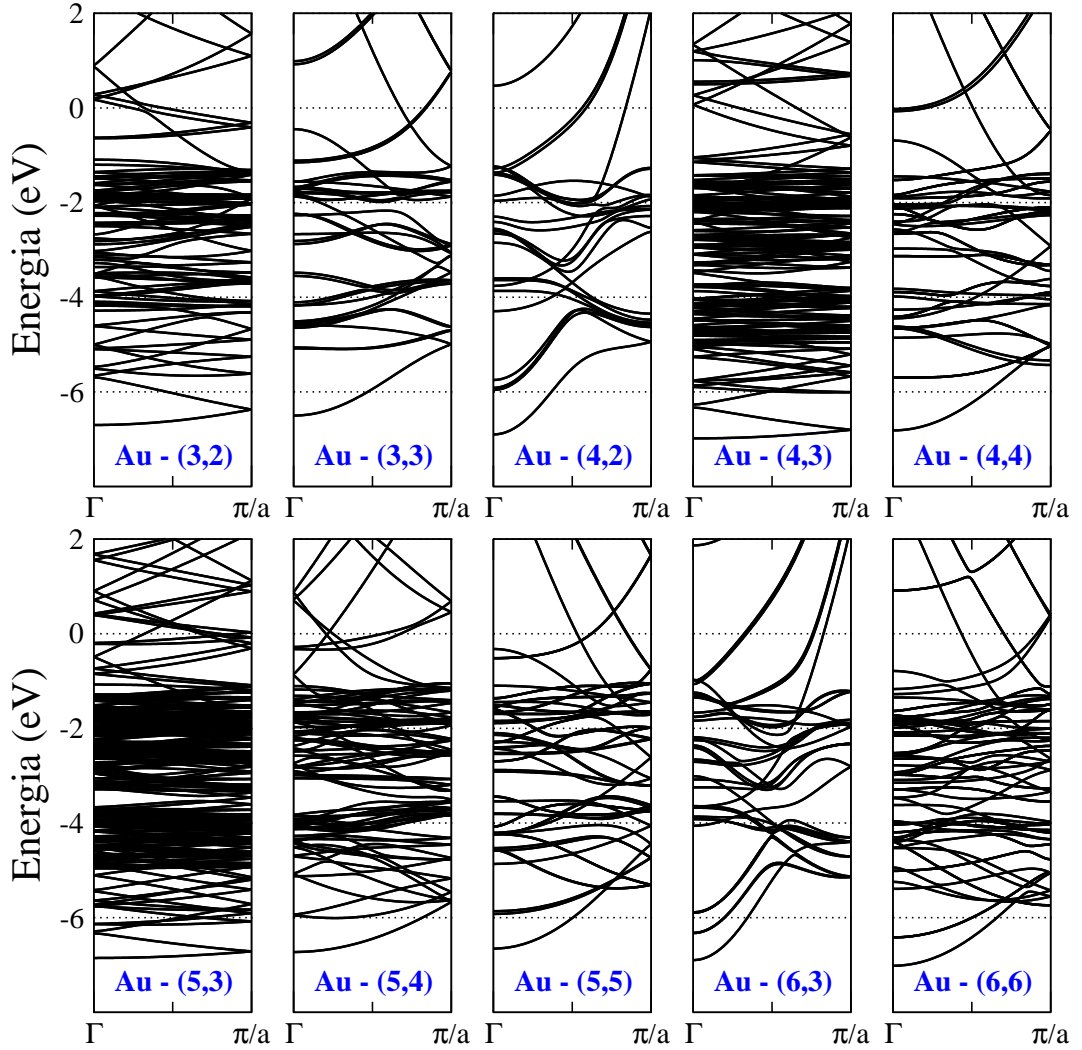


Figura 5.26: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos (n, m) de Au.

o fio NF(5, 5), onde uma banda $s - p$ do tubo (5, 5), que esta acima do nível de Fermi, diminui em energia e cruza o nível de Fermi quando uma cadeia de átomos foi adicionada no interior deste tubo. Esta banda que cruza o nível de Fermi no fio NF(5, 5) tem forte contribuição dos orbitais $s - p$ dos átomos que compõem a parede do tubo, mas também tem contribuição dos orbitais $s - p$ dos átomos centrais do fio NF(5, 5). Há um mecanismo de interação do tubo com o fio, ou seja, as bandas se hibridizam (interagem) e com isso a banda do fio sobe e a do tubo desce. Além disso, o equilíbrio eletrônico requer que E_f suba em relação ao E_f do tubo e desça em relação ao E_f do fio.

No caso do Au, a adição de uma cadeia de átomos no interior do tubo (5, 5) não aumenta o número de canais de condução, cruzando o nível de Fermi, já que tanto o tubo (5, 5) quanto o fio NF(5, 5) de Au têm 5 bandas cruzando o nível de Fermi. No caso dos tubos (n, m) de Au, observamos a contração das ligações, devida ao efeito relativístico, como discutido anteriormente. Por outro lado a cadeia de átomos localizada no centro do fio NF(5, 5), por ter os seus átomos com um número de coordenação igual a 12, tende a expandir estas

ligações. Esta pequena expansão nas ligações promovida pela cadeia central de átomos diminui a hibridização $s-d$ do fio NF(5, 5) de Au, fazendo com que as bandas s aumentem em energia em relação às bandas d . Desta forma a banda majoritariamente s , que estava logo acima do nível de Fermi no tubo (5, 5), não diminui em energia o suficiente para cruzar o nível de Fermi, como acontece no Ag.

Na figura 5.27 podemos observar as estruturas de bandas dos fios EG de Au e de Ag. Estes fios são semi-condutores e têm gaps de 0,26 eV no fio de Au e 0,05 eV no fio de Ag. A célula unitária destes fios é formada por quatro grupos distintos, cada um com dois átomos equivalentes por operações de simetria. Destes quatro grupos de átomos três têm coordenação 6 e um tem coordenação 4. Analizando o PDOS deste fio para o Au e o Ag, observamos que no Ag o HOMO e o LUMO são dominados pelos átomos de coordenação 4, enquanto que no Au o HOMO e o LUMO são resultados da mistura entre os orbitais s dos átomos de coordenação 4 e da hibridização dos orbitais $s-d$ de um dos grupos de átomos de coordenação 6.

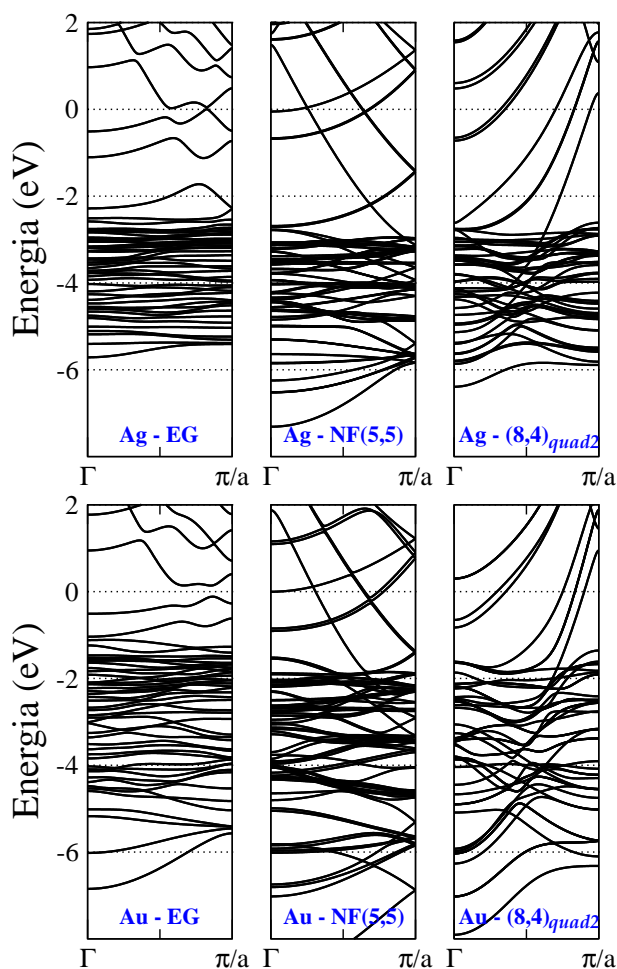


Figura 5.27: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanofios EG, NF(5, 5) e $(8,4)_{quad2}$ de Au e de Ag.

As figuras 5.28 e 5.29 mostram as estruturas de bandas dos tubos $(2n, n)$ e dos fios $(2n, n)_{fac}$ de Ag e de Au respectivamente. Por estas figuras podemos observar que, o fato do nanotubo $(2n, n)$ facetar e formar um fio $(2n, n)_{fac}$ quebra a simetria radial do tubo, removendo algumas degenerescências nas estruturas de bandas destes fios. Esta quebra na degenerescência é tão mais dramática quanto menor é o tubo, ou seja, quanto menor o tubo maior é a distância em energia entre as bandas que se separaram. Esta quebra na degenerescência pode também, fazer com que o número de bandas cruzando o nível de Fermi aumente em alguns casos e diminua em outros.

Isso é visto também no caso do Ag, onde o tubo $(8, 4)$ tem 7 bandas cruzando o nível de Fermi enquanto que o fio $(8, 4)_{fac}$ tem 6. O tubo $(10, 5)$ também tem 7 bandas cruzando o nível de Fermi, já o fio $(10, 5)_{fac}$ tem 8. No Au, o tubo $(8, 4)$ tem 7 bandas cruzando o nível de Fermi e o fio $(8, 4)_{fac}$ tem 6. O tubo $(10, 5)$ tem 9 bandas cruzando o nível de Fermi e o fio $(10, 5)_{fac}$ tem 8. O tubo $(12, 6)$ tem 9 bandas cruzando o nível de Fermi, já o fio $(12, 6)_{fac}$ tem 10. Por fim o tubo $(14, 7)$ tem 11 bandas cruzando o nível de Fermi, o fio $(14, 7)_{fac}$ tem 12.

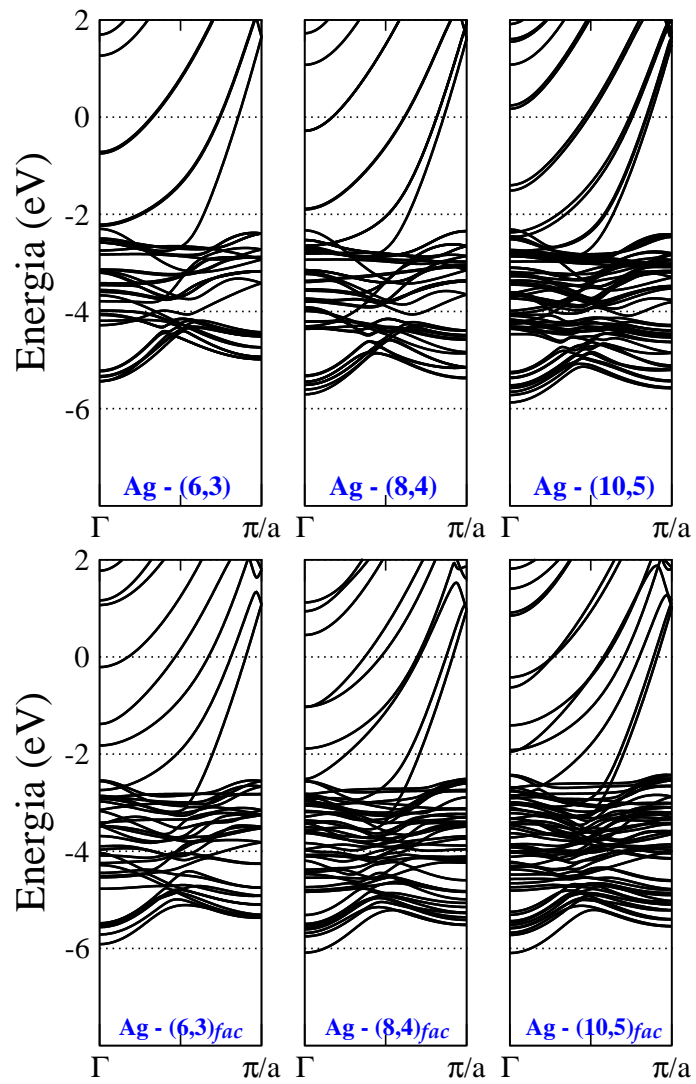


Figura 5.28: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos $(2n, n)$ e dos nanofios $(2n, n)_{fac}$ de Ag.

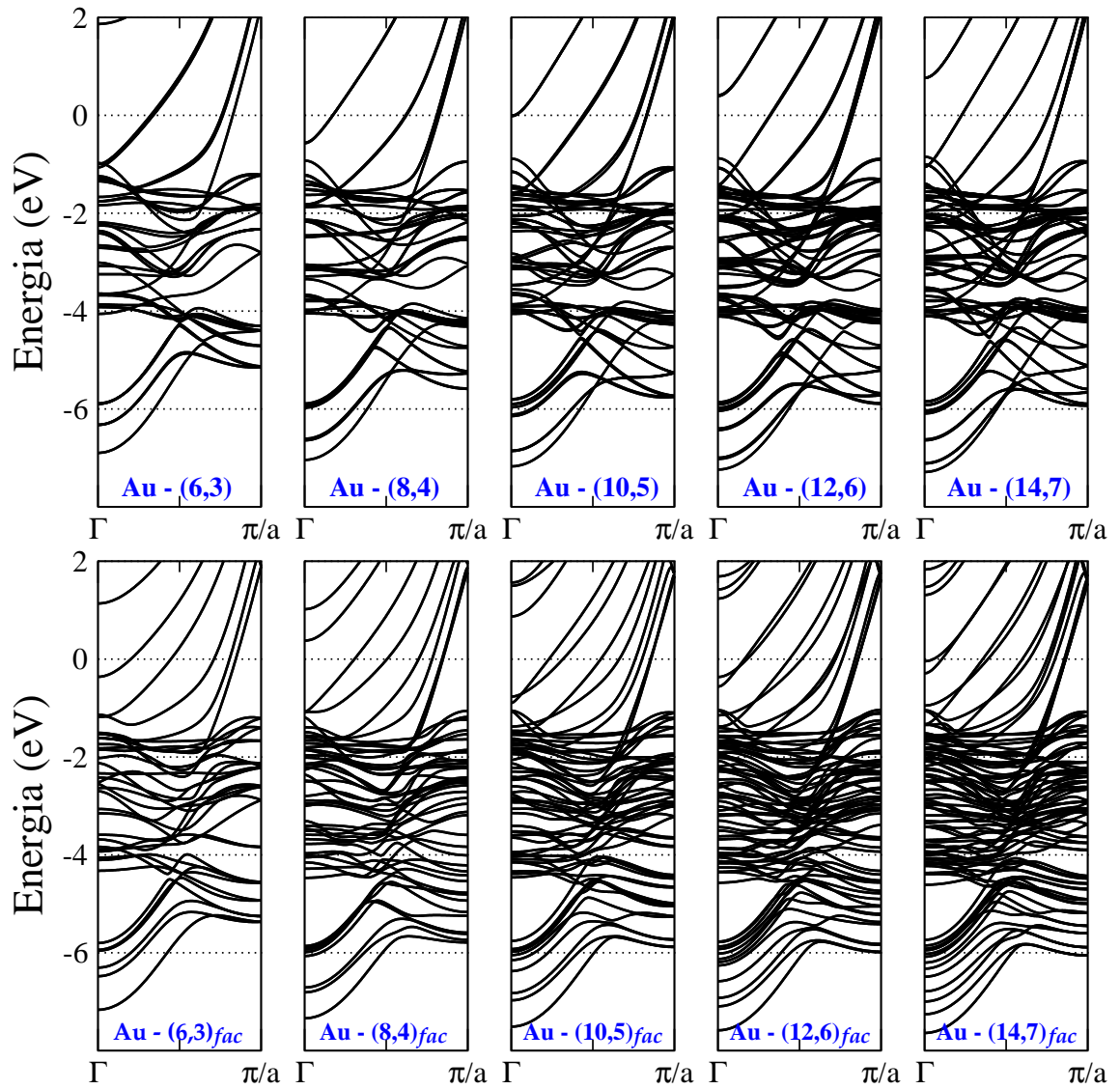


Figura 5.29: A figura mostra as estruturas de bandas dos nanotubos $(2n, n)$ e dos nanofios $(2n, n)_{fac}$ de Au.

5.5 Conclusão

No trabalho estudamos nanotubos e nanofios de Au e de Ag com estruturas mais compactas, com densidades lineares de átomos variando de 1,1 até 5,1 átomos/Å. Estudamos a importância do efeito relativístico na estabilidade relativa entre nanofios e nanotubos de Au e Ag. O efeito relativístico mais intenso no Au do que no Ag favorece energeticamente estruturas de baixa coordenação, o que faz com que os nanotubos que não possuem ligações internas sejam mais competitivos com as estruturas derivadas da rede fcc no Au do que no Ag. Este efeito faz com que no Au, os nanotubos sejam competitivos em energia com os nanofios mais compactos até densidades de $\sim 3,8$ átomos/Å. Introduzimos também uma deformação estrutural para nanotubos não quirais $(2n, n)$, onde ocorre um facetamento das paredes do nanotubo. Esta deformação diminui a energia do nanotubo para o Au e o Ag. A barreira para a transformação do nanotubo $(10, 5)$ no nanofio facetado é de 3 meV para o Au. Desta forma, estes tubos são instáveis mesmo para temperaturas muito baixas, o que pode ser um indício do porque nanotubos não quirais $(2n, n)$ ainda não foram observados para o Au. No caso do Ag, um nanotubo não quiral de face "quadrada" foi recentemente observado experimentalmente. Este nanotubo também é resultado de uma deformação em um nanotubo $(2n, n)$, e pelos nossos cálculos o nanotubo de Ag deformado, de face "quadrada", é mais estável do que o nanotubo $(2n, n)$ original.

Capítulo 6

Conclusão:

6.1 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho apresentamos resultados de cálculos de estrutura eletrônica e propriedades estruturais para nanofios de metais de transição $4d$ (Nb,Mo,Pd,Ag) e $5d$ (Ta,W,Pt,Au). Observamos a importância do efeito relativístico nestes sistemas formados por estruturas de baixa coordenação. O efeito relativístico tende a favorecer energeticamente nanofios com estruturas de baixa coordenação nos metais de transição do fim da série e desfavorece energeticamente nanofios com estruturas de baixa coordenação nos metais de transição do meio da série. Obtivemos uma estrutura semicondutora para nanofios de Au, Ag e da liga Au-Ag, sendo que esta estrutura é a de menor energia para um regime de densidade de átomos por unidade de comprimento entre 0,7-0,9 átomos/Å. Estudamos nanofios e nanotubos de Au e Ag e observamos que o efeito relativístico tende a favorecer energeticamente estruturas ocas no Au em detrimento de estruturas mais compactas, como por exemplo, estruturas derivadas da rede fcc, para densidades lineares de massa de até 3,5 átomos/Å. Descobrimos uma instabilidade nos nanotubos $(2n,n)$ que pode ser um possível explicação para o fato de nanotubos não quirais não serem observados experimentalmente para o Au.

Como perspectivas para a continuação deste trabalho, podemos destacar o estudo das propriedades de transporte das estruturas que correspondem aos mínimos locais nas curvas de energia de coesão por átomo em função da densidade de átomos por unidade de comprimento. Estes mínimos locais são as *estruturas mágicas* no processo de afinamentos dos nanofios metálicos em experimentos de *mechanically controlable break junction* (MCBJ), sendo as mais prováveis de serem observadas nestes experimentos. Como nestes experimentos são obtidas curvas de condutância em função do tempo (comprimento), saber as propriedades de transporte dos nanofios calculados teoricamente é de fundamental importância para comparações com os experimentos. Uma outra perspectiva de continuação deste trabalho consiste no estudo da liga Au-Ag das estruturas estudadas previamente. Como sabemos que o efeito relativístico, mais intenso no Au, favorece energeticamente estruturas de baixa coordenação, na liga, o Au prefere em geral os sítios atômicos de menor coordenação, enquanto que o Ag prefere os de maior coordenação.

Apêndice A

Publicação do trabalho do capítulo 4:

APPLIED PHYSICS LETTERS 91, 223115 (2007)

Semiconducting chains of gold and silver

Frederico Fioravante and R. W. Nunes^{a)}

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, Belo Horizonte, Minas Gerais 30123-970, Brazil

(Received 11 September 2007; accepted 12 November 2007; published online 30 November 2007)

The authors introduce a geometry for ultrathin Au and Ag wires that *ab initio* calculations indicate to be more stable than previously considered planar geometries for these systems by about 0.1 eV per atom. This structure is insulating for both metals and for related $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ alloys with gaps of 1.3 eV for Au, 0.8 eV for Ag, and varying between 0.1 and 1.9 eV for the alloys. The insulating nature of the geometry is not a result of Peierls instabilities and is analyzed in terms of an interplay between geometric and electronic structure effects. © 2007 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2820450]

Nanowires (NWs) based on 4*d* and 5*d* metals are a topic of intense current interest in the physics of nanomaterials. Understanding the connection between the atomic structure and transport, in the limit of the ultrathin monoatomic wires that have been produced experimentally,^{1,2} is crucial to the future manipulation of metallic wires and electric contacts in nanoscale electronic devices. Previous experimental and theoretical works on pure and alloy NWs have established that structure and transport are dynamically and strongly linked in the nanoscale limit.^{3–7} Detailed investigation of the structural landscape of ultrathin pure and alloy NWs is thus of paramount importance.

Previous theoretical studies^{6,8–12} of infinite monoatomic Au and Ag NWs have considered two planar zigzag configurations with angles between two noncolinear bonds along the chain of $\sim 60^\circ$ [see Fig. 1(b)] and $\sim 130^\circ$, respectively. Both zigzag geometries are stable for Au, while for Ag only the 60° geometry is a minimum of the $E \times \ell$ surface.¹⁰ This difference between Au and Ag has been tied to a stronger relativistic effect in Au, which leads to enhanced *sd* hybridization and stabilization of the low-coordinated structure, an effect that is also observed in the surface reconstruction of 4*d* and 5*d* metals.¹³ For both metals, the zigzag structures remain metallic, and their stability has been connected with a gapless Peierls transition (GPT), where transversal distortions lower the energy, but a gap does not open at the Fermi level.¹⁴ In the recent work of Cheng *et al.*,¹⁵ the pathway of the thinning process of Ag NWs, in mechanical break junction experiments (MBJE),^{2–5} is connected to the successive stable minima of the $E \times \ell$ curve as the NW radius decreases.

In the present work, we examine the structure of ultrathin noble-metal NWs. Our calculations indicate the existence of a planar structure for both Ag and Au, and also for $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ alloys, that has not been addressed in previous studies for these systems. In this geometry, the average coordination remains fourfold, like in the 60° zigzag one, but the four atoms in the unit cell alternate between the threefold- and fivefold-coordinated sites, in a double zigzag structure [shown in Figs. 1(d)–1(f)] that is lower in energy than the 60° zigzag. Moreover, the structure is insulating, with energy gaps of 1.3 and 0.8 eV for Au and Ag, respectively, and does not result from either a Peierls or a GPT

instability. Gaps for four possible related alloy geometries vary between 0.1 and 1.9 eV. No Peierls instabilities are expected for this structure, given its insulating nature. This is a striking result: the structure, besides being lower in energy than the planar ones considered in previous works, is an equilibrium (unstrained) insulating chain for these atoms, not related to Peierls instabilities, with sizeable energy gaps.

We employ an *ab initio* methodology implemented in the SIESTA package¹⁶ based on the Kohn-Sham formulation of density functional theory (DFT).¹⁷ The generalized gradient approximation¹⁸ (GGA) is used for the exchange-correlation energy, and norm-conserved Troullier-Martins pseudopotentials¹⁹ represent the ionic cores. Cutoff constrained pseudoatomic local orbitals form the basis of representation of the electronic wave functions with energy shifts of ~ 7 mRy. A double-zeta expansion is used for each radial basis function including polarization orbitals for the ($l=0$) *s* functions. In all our calculations, convergence of total energy differences and atomic forces to within 1 meV/atom and 0.003 eV/Å, respectively, was enforced.

The structures of the infinite chains we consider are shown in Fig. 1. Figure 1(a) shows a planar threefold-coordinated square chain (SQ3). Figure 1(b) shows the previously considered 60° planar zigzag fourfold-coordinated chain (ZZ4). Figure 1(d) shows the planar double-zigzag chain we introduce in this study with threefold- and fivefold-coordinated atoms (ZZ3+5). The latter is composed of two intercalated subunits, as indicated in Fig. 1(e) by primed and unprimed letters. Sites *A* and *A'* (*B* and *B'*) are both three-

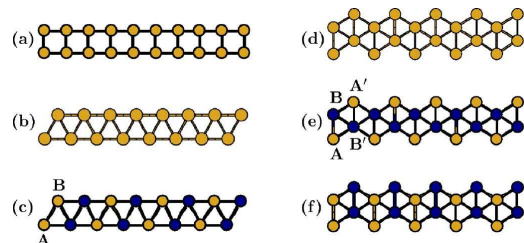


FIG. 1. (Color online) Ag, Au, and $\text{Ag}_{0.5}\text{Au}_{0.5}$ nanowire structures: (a) SQ3, (b) ZZ4, (c) A_1ZZ4 , (d) ZZ3+5, (e) A_1ZZ3+5 , and (f) A_2ZZ3+5 . For the alloys, light (yellow online) and dark (blue online) circles represent Au and Ag atoms, respectively.

^{a)}Electronic mail: rwnunes@fisica.ufmg.br.

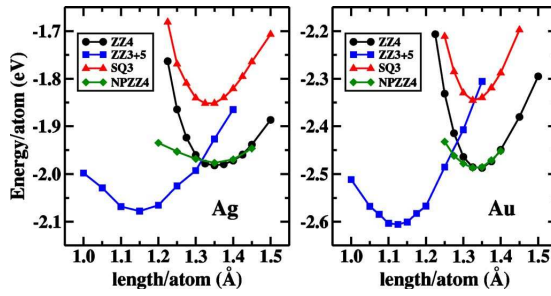


FIG. 2. (Color online) Energy (in eV/atom) \times strain (in Å/atom) curves for Au and Ag nanowires in ZZ3+5, ZZ4, NPZZ4, and SQ3 geometries.

fold (fivefold) coordinated and are related by an inversion symmetry in the ideal structure. We considered four alloy structures derived from ZZ3+5, with Au and Ag assigned to A and B sites, respectively, as follows: (i) A_1ZZ3+5 [Fig. 1(e)]: Au in A and A' and Ag in B and B'; (ii) A_2ZZ3+5 [Fig. 1(f)]: Au in A and B and Ag in A' and B'; (iii) A_3ZZ3+5 : Au in A and B' and Ag in A' and B; and (iv) A_4ZZ3+5 : Ag in A and A' and Au in the B and B'. In addition, we considered two ZZ4 alloy structures, (i) A_1ZZ4 [Fig. 1(c)] with Au and Ag atoms alternating on both the A (bottom) and B (top) sites and (ii) A_2ZZ4 with Au atoms on the A sites and Ag on the B sites. For all pure systems, we performed calculations at fixed strain (length per atom) with full relaxation of internal degrees of freedom. For the minima of each $E \times \ell$ curve, full relaxation was performed, allowing cell vectors to relax until the residual stresses were negligible. For the alloys, we only performed full relaxations to obtain the unstrained minima of the configurations described above.

Figure 2 shows the $E \times \ell$ curves for each geometry, for Au and Ag. All energies are referred to the energy of the isolated atomic components. For Au (Ag), the minimum for the ZZ3+5 geometry is 0.12 (0.09) eV/atom lower in energy than the one for the ZZ4 structure. Among the structures in Fig. 2, the SQ3 geometry shows the highest equilibrium energy for both metals. Our results for the total energies, the equilibrium length, and the electronic band gap, for each structure, are included in Table I. For the ZZ4, our values are

TABLE I. Energy, length per atom, and electronic band gap (at the level of GGA-DFT) of Au, Ag, and $Ag_{0.5}Au_{0.5}$ nanowires at the equilibrium geometry.

Structure	Energy (eV/atom)	Length (Å/atom)	Gap (eV)
Ag-SQ3	-1.85	1.34	0.00
Ag-ZZ4	-1.99	1.35	0.00
Ag-ZZ3+5	-2.08	1.14	0.78
Au-SQ3	-2.35	1.33	0.00
Au-ZZ4	-2.49	1.34	0.00
Au-ZZ3+5	-2.61	1.12	1.29
A_1ZZ3+5	-1.88	1.14	1.85
A_2ZZ3+5	-1.77	1.12	0.93
A_3ZZ3+5	-1.74	1.13	1.06
A_4ZZ3+5	-1.69	1.13	0.11
A_1ZZ4	-1.71	1.33	0.59
A_2ZZ4	-1.65	1.34	0.00

Downloaded 17 Nov 2009 to 150.164.12.153. Redistribution subject to AIP license or copyright; see <http://apl.aip.org/apl/copyright.jsp>

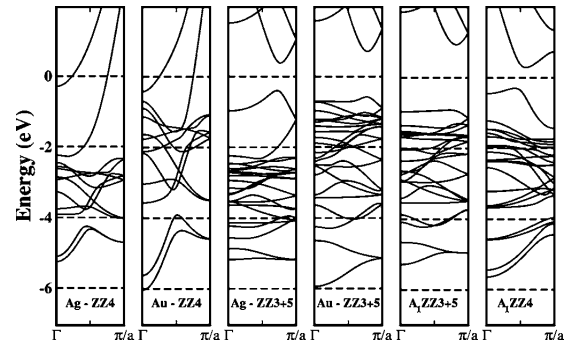


FIG. 3. Energy bands for Au, Ag, and $Ag_{0.5}Au_{0.5}$ nanowires in ZZ4 and ZZ3+5 geometries.

in good agreement with previously published results.^{6,8–10,12}

Regarding the stability of the ZZ3+5, we believe our results to be relevant in the context of the thinning process of the NWs in MBE, as discussed in Ref. 15, whenever the time scale of this process allows for the stabilization of the successive local minima, as the NW atomic density decreases. In the atomic density range we investigate in this work, the ZZ3+5 geometry is the most stable and should be a “magic structure” (in the language of Ref. 15) adopted by the NW in the thinning process. We can also look at the NW stability issue from the other end, i.e., at the ultrathin limit, by identifying possible transitions between locally stable NW structures, as the applied tension, hence the atomic density, fluctuate. An upper bound for the barrier involved in the ZZ4-to-ZZ3+5 transition is given by the energy difference between the ZZ4 minimum and the crossing of the ZZ4 and ZZ3+5 curves in Fig. 2, plus the barrier for the transformation, when both structures have the length per atom corresponding to the crossing point. In Fig. 2, we also show the $E \times \ell$ curve for a nonplanar variation of the ZZ4 geometry (NPZZ4), where small nonplanar distortions are allowed. ZZ4 and NPZZ4 are very nearly degenerate at the corresponding minima. Our upper-bound barrier for the ZZ4-to-ZZ3+5 transformation is of the order of the room-temperature thermal energy for Ag (~ 50 meV) and Au (~ 70 meV). In the case of Au, a lower barrier is obtained starting from the NPZZ4, while in Ag a lower-barrier path starts from the ZZ4 itself.

The band structures of the ZZ4 and ZZ3+5 structures for Au and Ag are shown in Figs. 3(a)–3(d). In both cases, the Fermi level (E_f) for the ZZ4 geometry does not occur at the $\pi/2a$ vector, and the stability and semiconducting nature of the period-doubling ZZ3+5 does not result from either a GPT or a Peierls instability. It derives, rather, from intricate band-structure effects, which are different between the two metals. We discuss first the band structure of the ZZ4 geometries. We have analyzed in detail the orbital-projected density of states resulting from the bands shown in Fig. 3. For both Ag and Au, the two bands crossing E_f are one almost-purely s band, crossing near one quarter of the Brillouin zone, and one hybridized sd band crossing near the point at three quarters of the zone, with predominantly d character. Due to the relativistic effect, the two metals differ in the nature of the hybridized band: s and d levels are more intermixed in the case of Au, while the s levels are higher in energy with respect to d levels in the case of Ag. This ex-

plains the presence of a large pseudogap region below the Fermi level in the case of Ag which becomes very small in the case of Au, since the density of states (DOS) of the d -dominant band peaks at much lower energies with respect to the s band in the case of Ag.

In the ZZ3+5 structure, the presence of two sites with different coordinations causes the DOS peaks dominated by the threefold (fivefold) sites to shift upward (downward), relative to the ZZ4 peaks. In a tight-binding language, the onsite terms are shifted due to the change in coordination. As a result, in the case of Ag, the gap is between two nearly purely s bands (plus the p character from the polarization orbitals). The top of the valence band [Highest occupied molecular orbital (HOMO)] is a bonding s band from the threefold atoms while the bottom of the conduction band [lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)] is an antibonding band from the fivefold atoms. The bonding band from the fivefold sites is deeper in energy than the HOMO and the antibonding one from the threefold sites is higher than the LUMO. In the case of Au, the HOMO band is a strongly mixed sd band with d character from both types of sites (the fivefold site is dominant), and s character from the threefold sites, while the LUMO is the same as in Ag, the antibonding s band from the fivefold sites.

For the alloys, the most stable A_1ZZ3+5 has Au in the threefold sites and Ag in the fivefold sites, while in the high-energy A_4ZZ3+5 , Au and Ag switch places. This is due to stronger relativistic effects in Au, that lead to its stronger tendency to form low-coordinated structures. The gaps for these two alloys can be obtained accurately from the HOMO and LUMO of the pure Au and Ag structures. Since HOMO bands are dominated by threefold sites and LUMO ones by fivefold sites, and HOMO and LUMO energies are deeper in Au than in Ag, a larger gap is expected for A_1ZZ3+5 , with Au at threefold sites leading to a deeper HOMO and Ag at fivefold sites leading to a higher LUMO. The opposite effect would occur in A_4ZZ3+5 . This is indeed what we obtain, as shown in Table I. Furthermore, Table I shows a clear correlation between the energy and band gap for the alloy struc-

tures. Note that the insulating A_1ZZ4 alloy has a lower energy than the A_4ZZ3+5 .

In summary, the authors introduce a geometry for ultrathin Au, Ag, and Au–Ag–alloy wires that is more stable than previously considered planar geometries for these systems, by about 0.1 eV/atom. The insulating nature of this structure, with gaps of 1.3 eV for Au and 0.8 eV for Ag, is not related to Peierls instabilities, resulting, rather, from an interplay between the geometric and electronic structure effects.

The authors acknowledge support from the Brazilian agencies FAPEMIG, CAPES, CNPq, and Instituto do Milênio de Nanotecnologia/MCT.

- ¹H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature (London)* **395**, 780 (1998).
- ²A. I. Yanson, G. Rubio-Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrit, and J. M. van Ruitenbeek, *Nature (London)* **395**, 783 (1998).
- ³J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão, and D. Ugarte, *Nat. Nanotechnol.* **1**, 182 (2006).
- ⁴L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045412 (2003).
- ⁵V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- ⁶L. Q. Ke, M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and P. A. Bennet, *Nanotechnology* **18**, 095709 (2007).
- ⁷A. Enomoto, S. Kurokawa, and A. Sakai, *Phys. Rev. B* **65**, 125410 (2002).
- ⁸M. Springborg and P. Sarkar, *Phys. Rev. B* **68**, 045430 (2003).
- ⁹A. M. Asaduzzaman and M. Springborg, *Phys. Rev. B* **72**, 165422 (2005).
- ¹⁰F. J. Ribeiro and M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **68**, 035423 (2003).
- ¹¹S. R. Bahn and K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001).
- ¹²D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, and J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3884 (1999).
- ¹³R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001).
- ¹⁴I. P. Batra, *Phys. Rev. B* **42**, 9162 (1990).
- ¹⁵D. Cheng, W. Y. Kim, S. K. Min, T. Nautiyal, and K. S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096104 (2006).
- ¹⁶J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- ¹⁷W. Kohn and L. J. Sham., *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- ¹⁸J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- ¹⁹N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).

Referências

- [1] H. Ohnishi, Y. Kondo e K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998)
- [2] V. Rodrigues e D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001)
- [3] Yoshizo Takai, Tadahiro Kawasaki, Yoshihide Kimura, Takashi Ikuta e Ryuichi Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106105 (2001).
- [4] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego e D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- [5] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. S. Galvão e D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **1**, 182 (2006)
- [6] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266102 (2001)
- [7] A. I. Mares e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **72**, 205402 (2005).
- [8] I. K. Yanson, O. I. Shklyarevskii, Sz. Csonka, H van Kempen, S. Speller, A. I. Yanson e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 256806 (2005).
- [9] Alexei Marchenkov, Zhenting Dai, Chun Zhang, Robert N. Barnett e Uzi Landman *Phys. Rev. Lett.* **98**, 046802, (2007)
- [10] D. den Boer, O. I. Shklyarevskii e S. Speller, *Physica B* **395**, 20-27 (2007)
- [11] Akihiro Enomoto, Shu Kurukawa e Akira Sakai, *Phys. Rev. B* **65**, 125410 (2002)
- [12] Y. Kondo e K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000)
- [13] Yoshifumi Oshima, Akiko Onga e Kunio Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003)
- [14] M. J. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. S. Galvão e D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **91**, 205503 (2008)
- [15] José David M. Vianna, Adalberto Fazzio e Sylvio Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos, Editora Livraria da Física, São Paulo (2004)

- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [18] C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940)
- [19] J. C. Phillips e L. Kleinman, *Phys. Rev.* **116**, 287 (1959).
- [20] D. R. Hamann, M. Schlüter e C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1494 (1979).
- [21] G. P. Kerker, *J. Phys. C* **13**, L189 (1980).
- [22] G. B. Bachelet, D. R. Hamann e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [23] L. Kleinman, *Phys. Rev.* **21**, 2630 (1980).
- [24] G. B. Bachelet e M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **25**, 2103 (1982).
- [25] N. Troullier e J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [26] L. Kleinman e D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982); X. Gonze, R. Stumpf e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **44**, 8503 (1991).
- [27] J. P. Perdew, K. Burke e M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996);
- [28] P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996);
- [29] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho e J. M. Soler, *Int. J. of Quantum Chem.* **65**, 453 (1997);
- [30] O. F. Sankey e D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B* **40**, 3979 (1989).
- [31] G. M. Finbow, R. M. Lynden-Bell e I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **92**, 705 (1997)
- [32] M. R. Sørensen, M. Brandbyge e K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **57**, 3283 (1998)
- [33] B. Ludoph, N. van der Post, E. N. Bratus, E. V. Bezuglyi, V. S. Shumeiko, G. Wendin e J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* **61**, 8561 (2000)
- [34] A. Halbritter, Sz. Csonka, G. Mihály, E. Jurdik, O. Yu. Kolesnychenko, O. I. Shklyarevskii, S. Speller e H. van Kempen, *Phys. Rev. B* **68**, 035417 (2003)
- [35] Hiroyuki Muramatsu, Takuya Hayashi, Yoong Ahm Kim, Daisuke Shimamoto, Morinobu Endo, Mauricio Terrones e Mildred S. Dresselhaus, *Nano Letters* **8**, 237-240 (2008)
- [36] S. R. Bahn e K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266101 (2001)
- [37] Filipe J. Ribeiro e Marvin L. Cohen, *Phys. Rev. B* **68**, 035423 (2003)

- [38] Pekka Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4412-4456 (2004)
- [39] N. Takeuchi, C. T. Chan e K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1273 (1989)
- [40] D. Spisák e J. Hafner, *Phys. Rev. B* **67**, 214416 (2003)
- [41] D. Spisák e J. Hafner, *Computational Materials Science* **27**, 138-150 (2003)
- [42] Anu Bala, Tashi Nautiyal e Kwang S. Kim, *Phys. Rev. B* **74**, 174429 (2006)
- [43] Anu Bala, Tashi Nautiyal e Sushil Auluck, *J. of Applied Physics* **104**, 014302 (2008)
- [44] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. Garcia, e J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3884 (1999)
- [45] Varlei Rodrigues, Tobias Fuhrer e Daniel Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124, (2000)
- [46] B. K. Agrawal, S. Agrawal, and Sanjai Singh, *J. Nanosci. Nanotech.* **5**, 635-640 (2005)
- [47] D.Cheng, W. Y. Kim, S. K. Min, T. Nautiyal e K.S. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096104, (2006)
- [48] Y. Kondo e K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997)
- [49] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek e L. J. de Jongh, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 140 (1992)
- [50] Jianming Jia, Daning Shi, Jijun Zhao e Baolin Wang, *Phys. Rev. B* **76**, 165420 (2007)
- [51] E. Tosatti, S. Prestipino, S. Kostlmeier, A. Dal Corso e F. D. Di Tolla, *Science* **291**, 288 (2001)
- [52] Chih-Kai Yang, *Applied Physics Letters* **85**, 2923, (2004)
- [53] Xiaoping Yang e Jinming Dong, *Phys. Rev. B* **71**, 233403 (2005)
- [54] Xiaoping Yang, Jian Zhou, Hongming Weng e Jinming Dong, *Applied Physics Letters* **92**, 023115, (2008)
- [55] S. L. Elizondo e J. W. Mintmire, *Phys. Rev. B* **73**, 045431 (2006)
- [56] Xiao Gu e Xin-Gao Gong, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 242205 (2007)
- [57] R. T. Senger, S. Dag e S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 196807, (2004)
- [58] Michael Springborg e Pranab Sarkar, *Phys. Rev. B* **68**, 045430 (2003)
- [59] Abu Md. Asaduzzaman e Michael Springborg, *Phys. Rev. B* **72**, 165422 (2005)
- [60] Dongxu Tian e Jijun Zhao, *J. Phys. Chem. A* **112**, 3141-3144 (2008)

- [61] Björn Baumeier, Peter Krüger e Johannes Pollmann, *Phys. Rev. B* **76**, 085407 (2007)
- [62] Wei Fa e Jinming Dong, *The Journal of Chem. Phys.* **128**, 244703 (2008)
- [63] S. Gemming, G. Seifert e M. Schreiber, *Phys. Rev. B* **69**, 245410 (2004)