

**INSTABILIDADES ESTRUTURAIS E
ELETRÔNICAS EM NANOFIOS DE
SILÍCIO COM METAIS
ENCAPSULADOS**

Lídia Carvalho Gomes

Agosto de 2010



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEX
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SÓLIDOS, SUPERFÍCIES E
NANO-ESTRUTURAS

LÍDIA CARVALHO GOMES

INSTABILIDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS EM
NANOFIOS DE SILÍCIO COM METAIS ENCAPSULADOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BELO HORIZONTE, MG

10 DE AGOSTO DE 2010

LÍDIA CARVALHO GOMES

**INSTABILIDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS EM
NANOFIOS DE SILÍCIO COM METAIS ENCAPSULADOS**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Orientador:

Ricardo Wagner Nunes

BELO HORIZONTE, MG

10 DE AGOSTO DE 2010

LÍDIA CARVALHO GOMES

**INSTABILIDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS EM
NANOFIOS DE SILÍCIO COM METAIS ENCAPSULADOS**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Data de aprovação: ___ / ___ / _____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Ricardo Wagner Nunes

DF - UFMG

Prof. André Santarosa Ferlauto

DF - UFMG

Prof. Ronaldo Junio Campos Batista

DF - UFOP

*À minha família (que é FAMÍLIA de verdade), meu maior
tesouro.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por tudo, e à Nossa Senhora, meu maior consolo e amparo nos momentos mais difíceis.

À minha mãe Cleusa, ao meu pai João e à maninha Laís, por serem muito mais que minha família, por serem anjos na minha vida, comemorando comigo todas as vitórias e me apoiando nos momentos de queda. Amo vocês mais que tudo nessa vida.

À toda minha família, pelo amor imenso, por comemorarem e torcerem por mim, estarem ao meu lado sempre.

À tia Kiló e ao tio Lino, por fazerem parte de todo meu caminho acadêmico, e à Flavinha, meu anjinho da guarda quando mais precisei de um.

À tia Danda e ao Luis, por tanto carinho e amor, e aos meus afilhadinhos lindos Luisa e Artur. Escutar uma vozinha fininha gritando "Dinha!Colo!", é bom demais! Um calmante nos momentos de stress!

Ao Rafa, por ter feito parte de grande parte dessa caminhada, pelos anos de apoio e carinho.

Ao Ricardo, pela confiança no momento da minha 'adoção'. Pela orientação sempre paciente e segura, e pelo exemplo profissional, um dos muitos que certamente quero seguir.

À todos da família Estrutura Eletrônica: professores Hélio Chacham, Mário e Simone, pelo acolhimento, profissionalismo e por estarem sempre dispostos a ajudar. Em especial, aos amigos Daniel, Joice, Matheus(te odeio!), Eduardo, Alexandre, Sabrina, Angélica, Fred, Jonathan. Não consigo expressar como vocês foram importantes nessa minha caminhada. Os primeiros passos foram muito difíceis, mas com a doação de um pouco do tempo de cada um de vocês, deu tudo certo!

À Débora, minha amiga-irmã desde sempre, e é claro ao clube da Luluzinha (calma Regiane! Não esqueci de você alí em cima!), Ana, Regiane, Jenaína, Mariana, pelos momentos de descontração, fofocas pelos corredores e apoio nas dificuldades.

Aos amigos e professores da PUC, em especial José Roberto Faleiro, Lev Vertchenko e Adriana Dickman, que fizeram parte dos primeiros passos dessa longa caminhada (que ainda não terminou!).

À todos aqueles que fazem parte da minha vida e que torcem por mim.

Muito obrigada!

*"A hora mais escura da noite é justamente aquela que nos permite ver
melhor as estrelas".*

—CHARLES A. BEARD

RESUMO

O presente trabalho aborda monômeros, dímeros e nanofios de aglomerados de silício contendo metais de transição encapsulados. O encapsulamento de metais de transição das séries $4d$ e $5d$ leva à estabilização de aglomerados com uma estrutura que consiste de um prisma de doze átomos de silício, formado por duas faces hexagonais de silício com um metal de transição em seu centro, cuja fórmula química é denotada por $M@Si_{12}$ (onde M é o átomo metálico), que já foi sintetizada em trabalho experimental.

De uma maneira geral, observamos tendências nas propriedades estruturais desses sistemas, fortemente relacionadas com o preenchimento das camadas d dos metais. No caso dos monômeros, observamos que as estruturas com maior estabilidade são aquelas com metais que apresentam camada de valência d semi-preenchida. A maior estabilidade dos monômeros, nesses casos, sugere uma menor propensão à formação de estruturas estendidas, como nanofios, que é o comportamento que observamos para os fios, que apresentam menores energias de ligação quando formados pelo encapsulamento de tais metais.

Estudamos, também, nanofios formados a partir de monômeros e dímeros utilizados como unidades fundamentais, os quais denominamos fios de período simples e duplo, respectivamente. Os fios de período simples apresentaram basicamente dois tipos de estruturas, definidas como *ZZPS* (zigzag de período simples) e regular. Todos eles apresentam comportamento metálico.

No caso dos fios formados por dímeros, trabalhamos com estruturas com Zr , Nb e Ta . Vemos que esses fios sofrem distorções de Peierls, com aberturas de gap que variam entre 0.03 eV (Ta) e 0.21 eV (Zr). Finalmente, identificamos um dímero com estequiometria $M_2@Si_{18}$ que tem menor energia de formação que os dímeros do tipo $M_2@Si_{24}$. Na continuação desse trabalho, investigaremos nanofios formados pelos dímeros do tipo $M_2@Si_{18}$, e uma investigação mais completa da ocorrência de instabilidade de Peierls nos nanofios desses aglomerados.

Palavras-chave: Nanofios, aglomerados, silício, instabilidade de Peierls, metais de transição.

ABSTRACT

In this work, we employ an *ab initio* methodology to study monomers, dimers and nanowires of silicon clusters containing encapsulated transition metals. The encapsulation of transition metals of $4d$ and $5d$ series leads to the stabilization of clusters with a structure consisting of a twelve-atom hexagonal prism, formed by two hexagonal faces of silicon atoms with a transition metal in its center, whose chemical formula is denoted $M@Si_{12}$ (where M is the metal atom), which was synthesized in an earlier experimental work.

In general, we observe trends in structural properties of these systems, strongly related to the filling of the metal d orbitals. In the case of monomers, we observe that structures with greater stability are those with metals that have semi-filled d shells. The greater stability of the monomers in these cases, suggests a lower propensity to form extended structures such as nanowires, which is the behavior that we observed for the wires, which have lower binding energies when such metals are encapsulated along the wire axis.

We also study nanowires formed from monomers and dimers used as fundamental units of single and double period wires, respectively. The single-period wires basically display two types of structures, which we classify as *ZZPS* in the case of two types of single-period zigzag-like distortion of the monomer units, and regular, where the monomer unit remains with its geometry essentially unaltered. All single-period wires display metallic behavior.

In the case of wires formed by dimers, we work with structures with Zr , Nb and Ta . We see that these wires undergo a Peierls distortion, with energy gaps ranging from 0.03 eV (Ta) to 0.21 eV (Zr). Finally, we identify a dimer with stoichiometry $M_2@Si_{18}$ that has formation energy lower than the $M_2@Si_{24}$ dimer. The study of nanowires formed by dimers of the type $M_2@Si_{18}$, and a more complete investigation of the occurrence of Peierls instability in nanowires of this type is forthcoming.

Keywords: Nanowires, cage clusters, silicon, Peierls instability, transition metals.

SUMÁRIO

Agradecimentos	ii
Resumo	v
Abstract	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
INTRODUÇÃO	1
1 Metodologia	3
1.1 Teoria do Funcional da Densidade	3
1.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	7
1.1.2 Equações de Kohn-Sham	8
1.1.3 O potencial de troca e correlação	13
1.2 Ondas Planas e Pseudopotenciais	14
1.2.1 Teorema de Bloch e Ondas Planas	14
1.2.2 Pseudo-potenciais	15
1.2.2.1 Pseudo-potenciais de norma conservada	15
1.2.2.2 Pseudo-potenciais Ultrasoft	17
1.2.3 Código Computacional VASP	20
2 Instabilidade de Peierls	21
2.1 Introdução	21

2.2	Modelo do elétron “quase livre”	23
2.3	Modelo teórico para instabilidade de Peierls	28
3	Resultados	31
3.1	Introdução	31
3.2	Monômeros	34
3.3	Dímeros	41
3.4	Nanofios	47
3.4.1	Fios formados a partir de monômeros	47
3.4.1.1	Fios com estrutura tipo <i>ZZPS</i>	49
3.4.1.2	Fios com estrutura tipo regular	54
3.5	Fios com distorção de Peierls	57
	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

LISTA DE FIGURAS

1.1	<i>Pseudo-função de onda e Pseudo-potencial para os estados s (letras a e b) e p (letras c e d) no Si. Para as funções de onda all electron(AE), representadas em vermelho, observamos as oscilações próximas à $r = 0$ devido aos elétrons de caroço. Ao ser substituída pelas pseudo-funções de onda, representada pelas curvas em verde, vemos a suavização dessas funções na região do caroço. Observamos que para um certo raio de corte r_c, as duas funções assumem os mesmos valores.</i>	17
1.2	<i>Função de onda all electron (linha sólida), e pseudo-funções de onda geradas pelos métodos de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasoft (linha tracejada). Vemos que o método de Vanderbilt permite uma maior suavização dessas funções na região do caroço e a escolha de um valor maior para o raio de corte utilizado nos cálculos. Figura retirada da Ref.[1].</i>	19
2.1	<i>Potencial iônico visto pelos elétrons em um sistema unidimensional.</i>	23
2.2	<i>Curva $E \times k$ para o elétron livre em uma dimensão</i>	24
2.3	<i>Quebra da degenerescência nos pontos críticos $k = \frac{\pi}{a}$</i>	27
2.4	<i>Relações de dispersão mostrando a banda metálica (em verde) e a abertura de gap em $k = \pi/2a$ ocorrida após a distorção (em azul e vermelho).</i>	29
3.1	<i>Cinza escuro, riscos diagonais e cinza claro, indicam a abundância relativa de aglomerados tipo WSi_n^+, $WSi_nH_2^+$ e $WSi_nH_4^+$, respectivamente, para cada um dos números n de átomos de Si. Reproduzida da Ref.[2]</i>	32
3.2	<i>Abundâncias relativas dos aglomerados tipo MSi_n^+ entre os do tipo $MSi_nH_x^+$ para vários valores de n, obtidas para os metais: Ta, W, Re, e Ir. Reproduzida da Ref.[2]</i>	33

3.3	<i>Primeiras estruturas tentativa de menor energia obtidas para os aglomerados WSi_{12}. Reproduzida da Ref.[3]</i>	34
3.4	<i>Prisma hexagonal</i>	34
3.5	<i>Metais de transição - Séries 4d e 5d</i>	35
3.6	<i>Distâncias entre os átomos de silício nos monômeros obtidas após a relaxação. Observamos que as distâncias d_2 apresentam um comportamento aproximadamente parabólico e variam mais rapidamente, se comparadas às distâncias d_2, a medida que trocamos os metais do centro das estruturas.</i>	36
3.7	<i>Distâncias $M - Si$ entre os átomos nos monômeros obtidas após a relaxação. A linha pontilhada indica o comportamento qualitativo esperado para a energia de coesão desse sistema. Os resultados obtidos para essas grandezas é similar ao observado para as distâncias atômicas e energia de coesão para o bulk desses metais.</i>	36
3.8	<i>Estados ligantes e anti-ligantes com ocupações de 1, 2, 3 e 4 elétrons. Os níveis indicados por S representam estados de átomos de hidrogênio isolados.</i>	37
3.9	<i>Ordem de Ligação para a molécula de H_2 em função do número de elétrons na molécula.</i>	37
3.10	<i>Comportamento teórico (linha contínua) e experimental (linha tracejada) da energia de coesão E_c e distâncias interatômicas para o bulk dos metais de transição 4d. Retirada da Ref.[4].</i>	39
3.11	<i>Monômeros em suas estruturas iniciais e após a relaxação.</i>	40
3.12	<i>Estruturas amorfas obtidas pelo deslocamento aleatório dos átomos de Si em torno dos metais de transição.</i>	41
3.13	<i>Dímeros</i>	42
3.14	<i>Energia de ligação para os dímeros. Observamos, para todos os metais, valores positivos de E_{lig}^{dim}, indicando que a formação de tais estruturas seria possivelmente mais favorável do que se considerarmos monômeros isolados.</i>	43
3.15	<i>Molécula de Silano - O SiH_4 possui a estrutura de um tetraedro, com um átomo de Si no centro e átomos de H localizados em cada uma das pontas.</i>	44

3.16	ΔE_f para os dímeros com metais 4d e 5d. Para os dímeros com Ru e Os temos $\Delta E_f > 0$, indicando que somente para esses elementos $M_2@Si_{24}$ é o dímero mais estável.	46
3.17	Prisma hexagonal utilizado como célula unitária dos fios.	48
3.18	Estrutura inicial dos fios. O parâmetro de rede a determina a distância entre metais em células unitárias adjacentes.	48
3.19	Energia em função do parâmetro de rede para fios formados por monômeros do tipo $W@Si_{12}$ como unidade fundamental.	49
3.20	Disposição inicial dos átomos de Si e forma distorcida obtida após a relaxação que denotaremos ZZPS1.	50
3.21	Disposição inicial dos átomos de Si e forma distorcida obtida após a relaxação que denotaremos ZZPS2.	50
3.22	Ângulos α e β que definem a distorção no fio ZZPS1.	51
3.23	Ângulo θ que define a distorção no fio ZZPS2.	51
3.24	Energia de ligação para os fios com estrutura ZZPS.	52
3.25	Relações de dispersão para os fios com estrutura ZZPS1 e ZZPS2 da série 4d.	53
3.26	Relações de dispersão para os fios com estrutura ZZPS1 e ZZPS2 da série 5d.	54
3.27	Energia de ligação para os fios com estrutura regular.	55
3.28	Energia de ligação da série completa para os fios contendo metais 4d e 5d.	56
3.29	Relações de dispersão para os fios com estrutura regular contendo os metais das séries 4d (a-e) e 5d (f-j). Observamos que em todos os casos as bandas cruzam o nível de fermi, indicando comportamento metálico para todos os fios.	58
3.30	Célula unitária obtida por deslocamentos aleatórios dos átomos do dímero $M_2@Si_{24}$	59
3.31	Fio obtido pela repetição periódica da célula unitária mostrada na figura 3.30.	59
3.32	Forma final para o fio com Zr.	60
3.33	Forma final para o fio com Nb.	60
3.34	Forma final para o fio com Ta.	61

3.35	<i>Relações de dispersão para os fios com Zr, Nb e Ta formados com monômeros (letras a, c, e) e dímeros (letras b, d, f) como unidades fundamentais.</i>	62
------	--	----

LISTA DE TABELAS

3.1	<i>Preenchimento das camadas de valência d e s para átomos isolados dos metais de transição das séries 4d e 5d.</i>	35
3.2	<i>Energias finais dos monômeros 4d e 5d para as estruturas regulares, Amorfa – I e Amorfa – II.</i>	41
3.3	<i>Energias para os dímeros com metais 4d e 5d</i>	43
3.4	<i>Principais parâmetros dos fios ZZPS: Energias totais (eV), parâmetros de rede a(Å) obtidos após a relaxação dos fios e ângulos α, β e θ que caracterizam as distorções.</i>	52
3.5	<i>Energia e parâmetro de rede para as estruturas relaxadas dos fios regulares.</i>	55
3.6	<i>Parâmetros de rede inicial e após a relaxação, e parâmetro r para os fios de período duplo.</i>	60
3.7	<i>ΔE e energia de gap para os fios com distorção.</i>	63

APRESENTAÇÃO

O estudo da síntese e de possíveis aplicações de estruturas em escala nanométrica tem se tornado, cada vez mais, de grande interesse em áreas tecnológicas, onde já é comum o uso do termo nanotecnologia.

Em especial, o estudo de nanoestruturas formadas a partir do silício (Si) é de particular interesse, por este ser hoje um semicondutor de largo uso na produção de dispositivos eletrônicos, cuja tendência é tomar dimensões cada vez menores. Assim, vemos cada vez mais resultados de estudos teóricos e experimentais que investigam a existência e as propriedades de diversos tipos de aglomerados e nanoestruturas formadas por este elemento.

Diferente do carbono (C) que pode apresentar-se na forma de estruturas fechadas bem estáveis (os fulerenos) o silício não consegue formar aglomerados ocós estáveis, o que pode ser explicado pelas propriedades de hibridização desse elemento. O silício se estabiliza preferencialmente em estruturas de hibridização sp^3 , e a formação de estruturas com configurações eletrônicas muito diferentes desta só são possíveis com algum mecanismo estabilizador.

Beck, em artigos publicados em 1987 e 1989 [5, 6] trata o primeiro trabalho experimental que mostra a formação de aglomerados estáveis compostos por um número m de átomos de Si e por um átomo dentre três diferentes espécies metálicas (M): $M = Cr, Mo$ e W . Esses trabalhos, porém, não fazem referência a forma geométrica destes aglomerados, apenas mostram informações sobre sua existência e estequiometria, mostrando que há domínio da formação de estruturas do tipo MSi_m com $M = 15, 16$. Mais tarde, cálculos teóricos indicaram a estabilidade de aglomerados do tipo $ZrSi_{20}$ [7, 8] (1996), MSi_{15} ($M = Cr, Mo, W$) [5, 7] (2001) e MSi_{16} ($M = Ti, Hf, Zr$) [6, 7] (2001).

Em especial, H. Hiura[2], em artigo publicado em 2001, reporta trabalho experimental que trata nanoestruturas de Si obtidas pela ação de diversos metais de transição como agente estabilizador. Este trabalho consiste em uma armadilha de íons denominada EQSIT (*external*

quadrupole static attraction ion trap), na qual gás silano SiH_4 , utilizada como fonte de silício, é introduzido em uma câmara de vácuo juntamente com vapor de um determinado metal, onde eles passam a interagir.

Com isso, foram obtidos aglomerados hidrogenados compostos por determinados tipos de metais de transição M , basicamente com a composição MSi_nH_x . Em particular, algumas espécies de M apresentaram alta reatividade com SiH_4 formando aglomerados onde cada espécie se liga a um diferente número n de átomos de Si sem a presença de H nas ligações. Temos então aglomerados do tipo MSi_n , onde n varia com o tipo de metal, assumindo, por exemplo, os valores 14, 13, 12, 11, e 9 para o Háfnio (Hf), Tantálio (Ta), Tungstênio (W), Rênio (Re) e Irídio (Ir) respectivamente. A forma assumida por estes aglomerados sem átomos de hidrogênio foi investigada em trabalho teórico pelos mesmos autores em 2002[3]. Os resultados obtidos mostraram em especial que, para o W , estruturas com essa estequiometria se estabilizam se o átomo metálico estiver no centro de uma espécie de 'gaiola' formada pelos átomos de Si . Assim, elas foram denominadas $W@Si_n$, ou de uma forma mais geral para os outros metais $M@Si_n$.

Essas estruturas serão nosso objeto de estudo nesse trabalho, onde procuramos investigar monômeros, dímeros e nanofios formados pelo encapsulamento de cada um dos metais de transição das séries $4d$ e $5d$ pelos átomos de Si .

É conhecido[4] que a maior parte das propriedades dessa classe de metais é determinada principalmente pelo preenchimento de suas camadas de valência d . Esse comportamento será mostrado durante todo o trabalho, através dos resultados obtidos que apresentam tendências de propriedades estruturais e eletrônicas dos sistemas que contém esses metais em sua composição.

Os principais aspectos tratados são a possibilidade de amorfização de monômeros e dímeros, onde procuramos identificar a dependência dos resultados com o preenchimento das camadas d .

Tratamos também nanofios formados a partir dessas estruturas, onde elas são utilizadas como unidades básicas. Para esses sistemas unidimensionais, investigamos a ocorrência de instabilidades eletrônicas e estruturais, mais uma vez procurando relacionar os resultados obtidos com os níveis de preenchimento das camadas de valência d dos metais que formam esses fios.

Metodologia

1.1 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional Densidade (DFT) é a base da maioria das técnicas mais bem desenvolvidas e consolidadas de cálculos de estrutura eletrônica de sistemas de muitos corpos. Proposta por P. Hohenberg, W. Kohn e L. Sham [9], a DFT se mostrou tão bem sucedida nas áreas de física da matéria condensada e química teórica que o prêmio Nobel de química foi concedido a W. Kohn em 1998.

A importância dessa metodologia pode ser comprovada pelos inúmeros resultados teóricos alcançados por meio dela nas últimas décadas, resultados que vêm se aproximando cada vez mais dos obtidos experimentalmente.

Temos hoje cálculos de comprimentos de ligação entre moléculas apresentando uma média de erro menor que 1%, valores de constantes de rede em sólidos com erros menores que 5% e diferenças nas energias moleculares menores que 0.2 eV, se comparados a resultados experimentais [10]. O conhecimento de propriedades elétricas, magnéticas e estruturais de vários materiais, muito bem estabelecidas hoje em dia, também se deve em grande parte ao desenvolvimento da DFT.

O ponto de partida que leva ao conhecimento das grandezas físicas características de um sistema quântico é a resolução da equação de Schrödinger desse sistema:

$$H\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.1)$$

onde H é o operador hamiltoniano do problema, E são as auto energias e Ψ a função de onda de muitos corpos do sistema estudado. Apesar de aparentemente simples, a resolução dessa equação é um problema de grande complexidade, que aumenta à medida que tratamos de sistemas maiores, chegando ao ponto de lidarmos com problemas impossíveis de serem resolvidos até

mesmo por métodos computacionais mais sofisticados.

O Hamiltoniano de um sistema quântico de núcleos e elétrons interagentes pode ser escrito, em unidades atômicas, como a soma dos termos:

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}, \quad (1.2)$$

que, para um sistema formado por N elétrons e M núcleos, assume a forma:

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \\ + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|}, \quad (1.3)$$

onde

- $T_e = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2$ representa o operador energia cinética dos elétrons
- $T_n = - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \vec{\nabla}_A^2$ representa o operador energia cinética dos núcleos
- $V_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ representa a repulsão elétron-elétron
- $V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{r}_A - \vec{r}_B|}$ representa a repulsão núcleo-núcleo
- $V_{en} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|}$ é a atração Coulombiana entre elétrons e núcleos.

Dessa expressão podemos ter uma visão mais clara do tamanho do problema a ser enfrentado. Devemos, portanto, procurar estratégias que nos permitam realizar os cálculos desejados, com a garantia de resultados confiáveis.

Como uma primeira alternativa de aproximação que pode ser feita seguramente é a separação do movimento dos elétrons e dos núcleos, a partir da chamada *Aproximação de Born-Oppenheimer*.

Essa aproximação é baseada no fato de a massa dos elétrons ser muito menor que a massa dos núcleos, o que leva a que os elétrons se movimentem muito mais rapidamente que os núcleos, permitindo que estes sejam considerados praticamente estáticos. A partir dessas afirmações podemos considerar o termo T_n muito pequeno se comparado aos outros termos considerados no Hamiltoniano (pois $M_A \rightarrow \infty$), podendo portanto ser desprezado ($T_n \rightarrow 0$).

Considerando então que os núcleos apresentem uma configuração fixa, o termo V_{nn} pode ser tratado como uma constante, e passamos a ter um problema de elétrons interagentes sob a ação de um potencial externo gerado pelos núcleos imóveis.

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} + V_{nn} \quad (1.4)$$

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \nu(\vec{r}_i) + V_{nn} \quad (1.5)$$

com

$$\nu(\vec{r}_i) = \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{r}_A|} \quad (1.6)$$

De uma forma mais simples:

$$H = H_{el} + V_{nn} \quad (1.7)$$

onde

$$H_{el} = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (1.8)$$

é o Hamiltoniano eletrônico do sistema e o problema de resolver a Equação de Schrödinger (ES) se resume a solução de H_{el} , pois a energia total do sistema pode ser obtida somando-se a constante V_{nn} aos auto-valores de 1.9. A partir daqui, nossa tarefa é encontrar a solução de

$$H_{el} \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E_{el} \Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.9)$$

com Ψ_{el} e E_{el} a função de onda e os auto-valores eletrônicos respectivamente, e, por simplicidade, omitiremos o subscrito el .

Observando os termos que compõem H, vemos que os operadores energia cinética T_e e potencial de repulsão entre os elétrons V_{ee} dependem apenas do número de elétrons envolvidos no problema (considerando um sistema sob interação Coulombiana e não relativístico) sendo então independentes do tipo de sistema. Esses termos são chamados de *universais*. Por outro

lado $\nu(\vec{r}_i)$ varia de sistema para sistema e é justamente este termo que determina o tipo de sistema tratado. O conhecimento de $\nu(\vec{r}_i)$, portanto, seria suficiente para a resolução do problema. Esquemáticamente pensamos em:

$$\boxed{\nu(\vec{r}_i) \Rightarrow \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Rightarrow \text{Observáveis}}$$

Conhecendo $\nu(\vec{r}_i)$, podemos obter as funções de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ através da resolução da ES. Usamos então $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ para tomar os valores esperados das observáveis desejadas.

Apesar das simplificações feitas, continuamos com um problema de muitos corpos extremamente complexo, pois ainda temos muitos graus de liberdade que precisam ser considerados (na verdade estamos lidando com um problema que envolve $4N$ graus de liberdade: $3N$ graus espaciais e N graus de spin).

A partir desse ponto a Teoria do Funcional Densidade entra como uma alternativa para a solução do Hamiltoniano eletrônico de um sistema de muitos corpos.

A principal ideia da DFT, é deixar de usar a função de onda $\Psi_{el}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ como a principal variável do problema e promover a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ à variável chave. A densidade eletrônica de um sistema em um determinado estado é definida como o número total de elétrons por unidade de volume, e deve satisfazer à seguinte condição:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} = N \quad (1.10)$$

ou seja, a integral da densidade eletrônica sobre todo o volume deve fornecer o número N de elétrons do sistema.

Assim como qualquer outra observável de um sistema quântico, $\rho(\vec{r})$ pode ser determinada se tivermos acesso à função de onda desse sistema:

$$\rho(\vec{r}) = N \int d\vec{r}_2 \int d\vec{r}_3 \dots \int d\vec{r}_N \Psi^*(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.11)$$

A principal vantagem em se usar $\rho(\vec{r})$ como variável chave, é que agora estamos trabalhando com uma função que depende apenas de três coordenadas espaciais, que é claramente mais

prático do que se trabalhar com a função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ que depende de N vetores $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, cada um com três coordenadas, isto ainda sem se considerar as variáveis de spin.

1.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Os teoremas de Hohenberg-Kohn [11] nos garantem que $\rho(\vec{r})$ pode ser usada como variável chave. A partir destes teoremas, podemos estabelecer uma conexão entre a densidade eletrônica e a equação de Schrodinger para sistemas de muitos corpos. A ideia fundamental considera que, conhecida a densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\vec{r})$, de um determinado sistema, é possível, a princípio, obter a correspondente função de onda $\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ desse estado, e portanto ter acesso a todas as grandezas que desejamos conhecer.

O primeiro destes teoremas estabelece que:

A densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons na presença de um potencial externo $v(\vec{r}_i)$ determina unicamente este potencial.

Assim $\rho_0(\vec{r})$ seria suficiente para a construção de H, que forneceria a função de onda Ψ_0 e levaria ao conhecimento de qualquer propriedade do estado fundamental.

Podemos dizer então que Ψ_0 é um funcional de ρ_0 , ou seja

$$\Psi_0 = \Psi_0[\rho_0] \quad (1.12)$$

e como assumimos que todas as observáveis podem ser obtidas de Ψ_0 , também elas podem ser escritas como funcionais de ρ_0 . Em especial, podemos dizer que a energia E_0 do estado fundamental também é um funcional da densidade eletrônica

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \langle \Psi[\rho_0] | H | \Psi[\rho_0] \rangle \quad (1.13)$$

Assim, é definido um funcional para a energia total do sistema

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{en}[\rho] \quad (1.14)$$

que possui a propriedade variacional, ou seja:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho] \quad (1.15)$$

onde ρ_0 é a densidade do estado fundamental e ρ uma outra densidade qualquer que também satisfaz 1.10. A relação 1.15 nos diz que se um valor E de energia é obtida para um sistema por meio de uma densidade ρ que não seja a densidade do estado fundamental ρ_0 , essa energia é necessariamente maior que a energia do estado fundamental E_0 . Essa afirmação, muito importante nas aplicações da DFT, constitui o segundo teorema de Hohenberg-Kohn:

A densidade que minimiza a energia total do sistema e fornece a energia do estado fundamental E_0 é justamente a densidade ρ_0 do estado fundamental

Devido aos teoremas de Hohenberg-Kohn, sabemos que qualquer observável de um sistema físico, em especial a energia do estado fundamental são funcionais únicos da densidade eletrônica ρ_0 . Porém, apesar de muito importantes, estes teoremas não são suficientes para se ter acesso às informações das propriedades desejadas.

Uma formulação alternativa da DFT foi apresentada por Kohn e Sham, ao formularem as chamadas *equações de Kohn-Sham*, que discutiremos a seguir.

1.1.2 Equações de Kohn-Sham

Na formulação de Kohn-Sham, cada contribuição para a energia total do sistema é reescrita de uma maneira que possibilita tratar grande parte dos termos com exatidão, restando apenas uma pequena parcela que exige aproximações.

Relembrando, a energia total E de um determinado sistema pode ser escrita como:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] + U_{ext}[\rho] \quad (1.16)$$

onde

$$U_{ext}[\rho] = V_{en}[\rho] = \int \rho(\vec{r})v_{ext}[\rho]d\vec{r} \quad (1.17)$$

com $\nu_{ext}[\rho]$ o potencial externo por unidade de volume.

O termo de energia cinética é desmembrado em duas partes: umas delas que chamaremos T_s (*single-particle*) representa a energia de um sistema de elétrons não interagentes de densidade ρ . Como na realidade estes elétrons interagem, devemos acrescentar um termo que leve em conta os efeitos desta interação, o qual chamaremos T_c (*correlation*).

A energia potencial de interação elétron-elétron V_{ee} , é formada por uma parte clássica, a chamada *energia de Hartree* que denotaremos por U_H , e por uma parte de natureza quântica que contém efeitos de correlação e de troca, denotada por U_{xc} (*exchange e correlation*).

A expressão para a energia total, como um funcional da densidade ρ , pode então ser reescrita como:

$$E[\rho] = \underbrace{T_s[\rho] + T_c[\rho]}_{T_e[\rho]} + \underbrace{U_H[\rho] + U_{xc}[\rho]}_{V_{ee}[\rho]} + U_{ext}[\rho] \quad (1.18)$$

Temos então cinco termos que precisam ser avaliados e somados para obtermos a energia total do sistema. Destes, três são conhecidos: T_s , U_H e U_{ext} , que são fornecidos no momento em que se determina o tipo de sistema estudado. Como T_s representa a energia cinética de um sistema não interagente, podemos representá-lo como uma soma das energias cinéticas individuais de cada elétron, ou seja:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.19)$$

onde $\phi_i(\vec{r})$ é a função de onda de uma partícula.

Podemos também escrever expressões para a energia de Hartree e para a energia associada ao potencial externo como funcionais de $\rho(\vec{r})$

$$U_H[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (1.20)$$

$$U_{ext}[\rho] = \int \rho(\vec{r})\nu_{ext}[\rho] d\vec{r} \quad (1.21)$$

Os termos U_{xc} e T_c são usualmente unidos em apenas um, representado por E_{xc} e denominado *energia de troca e correlação*. Apesar de E_{xc} ser desconhecido, os teoremas de

Hohenberg-Kohn, garantem que ele também pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica. Ou seja, temos a garantia de que $E_{xc} = E_{xc}[\rho]$.

Com essas informações, podemos reescrever 1.16 de uma forma mais explícita como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})U_{ext}[\rho]d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (1.22)$$

Queremos então encontrar expressões que nos permitam obter a energia total do sistema bem como outras propriedades desejadas. O próximo passo é minimizar o funcional energia dado pela expressão 1.22 em relação à densidade, ou seja, queremos determinar a densidade ρ_0 tal que

$$\delta E[\rho_0] = 0 \quad (1.23)$$

Devemos lembrar entretanto que esta minimização deve obedecer ao vínculo de o número de elétrons, N , ser constante. Se ϕ_i é a função de onda de uma partícula, temos:

$$N = \int \rho(\vec{r})d\vec{r} = \int \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})d\vec{r} = \sum_i^N 1 \quad (1.24)$$

com $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r})\phi_i(\vec{r})$, a densidade eletrônica do sistema não interagente.

Esse vínculo pode então ser acrescentado a equação de energia total por meio de um multiplicador de Lagrange que denotaremos por ε_i :

$$\left. \frac{\delta}{\delta \rho} \left[E[\rho] - \sum_i \varepsilon_i \left(\int \phi_i^* \phi_i d\vec{r} - 1 \right) \right] \right|_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (1.25)$$

A minimização pode ser feita observando que:

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = \frac{\delta F[\rho]}{\delta \phi_i^*} \frac{\delta \phi_i^*}{\delta \rho} \quad (1.26)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional de ρ qualquer. Temos então,

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \phi_i^*} = 0 \implies \frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho} = 0. \quad (1.27)$$

Lembrando que $E[\rho]$ pode ser dado por 1.22, 1.25 resulta em:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \left(\frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + U_{ext}[\rho] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}). \quad (1.28)$$

Se agruparmos os potenciais entre parênteses em 1.28 em apenas um termo, denominado potencial efetivo $\nu_{eff}(\vec{r})$, temos o problema de elétrons interagentes descrito por uma equação do tipo:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \nu_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.29)$$

onde

$$\nu_{eff} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \nu_{ext}[\rho] + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (1.30)$$

A equação 1.29 tem a forma de uma equação de Schrödinger de partícula independente, e os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ produzem a densidade eletrônica do sistema não interagente:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}). \quad (1.31)$$

As equações 1.29 e 1.30 são conhecidas como *equações de Kohn-Sham*. Essas equações, portanto, substituem o problema de minimizar $E[\rho]$ pelo de resolver a equação de Schrödinger de um sistema não interagente.

Para resolver as equações de Kohn-Sham, precisamos conhecer o potencial efetivo ν_{eff} , para então determinar os orbitais $\phi_i(\vec{r})$ que fornecerão a densidade eletrônica $\rho_0(\vec{r})$ nos permitindo finalmente obter a energia do estado fundamental $E[\rho_0]$. Esquemáticamente temos:

$$\boxed{\nu_{eff} \Rightarrow \phi_i(\vec{r}) \Rightarrow \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow E[\rho_0]}$$

Porém sabemos que ν_{eff} depende de $\rho(\vec{r})$, que por sua vez depende de $\phi_i(\vec{r})$, portanto:

$$\boxed{\phi_i(\vec{r}) \Rightarrow \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow \nu_{eff} \Rightarrow \phi_i(\vec{r}) \Rightarrow \rho_0(\vec{r}) \Rightarrow E[\rho_0]}.$$

Temos então um problema que deve ser resolvido de forma auto-consistente:

1. propõe-se um valor inicial $\rho_i(\vec{r})$ para a densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$;
2. a partir de $\rho_i(\vec{r})$ constrói-se o potencial efetivo $\nu_{eff}(\vec{r})$;
3. resolve-se 1.29, determinando as funções $\phi_i(\vec{r})$;
4. com $\phi_i(\vec{r})$ determina-se uma nova densidade $\rho_{i+1}(\vec{r})$, por meio de 1.31;
5. compara-se a nova densidade com a densidade anterior, se $\rho_{i+1}(\vec{r}) \approx \rho_i(\vec{r})$, então $\rho_{i+1}(\vec{r})$ é a densidade procurada, se não, o ciclo recomeça utilizando $\rho_{i+1}(\vec{r})$ como densidade inicial. O ciclo se repete até que a convergência seja alcançada.

De posse da densidade $\rho_0(\vec{r})$ do estado fundamental podemos então obter a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0]$. Devemos entretanto observar que E_0 não é simplesmente a soma dos autovalores de Kohn-Sham ε_i .

De 1.29, vemos que:

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum_i^N -\frac{1}{2} \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \sum_i^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nu_{eff}(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.32)$$

que não fornece o valor correto da energia dada por 1.22 por apresentar diferença em alguns termos devido ao segundo termo, que envolve a integral do potencial efetivo.

Podemos então fazer as correções necessárias e obter E_0 :

$$E_0 = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho_0(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \nu_{xc}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho_0] \quad (1.33)$$

onde $\nu_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$.

Vemos então que a energia total do estado fundamental, E_0 , não é simplesmente a soma dos autovalores ε_i , que são na verdade objetos artificiais e sem verdadeiro significado físico, introduzidos na equação auxiliar de Kohn-Sham (eq. 1.29), cujas auto-funções fornecem a densidade correta do sistema.

Até este ponto, a DFT é uma teoria exata. Para colocá-la em prática em cálculos de sistemas reais, entretanto, temos que partir para as aproximações, já que ainda não temos acesso ao termo de troca e correlação E_{xc} . As aproximações mais usadas atualmente são brevemente discutidas a seguir.

1.1.3 O potencial de troca e correlação

Para que as equações de Kohn-Sham possam ser resolvidas, o termo de troca e correlação, aquele que contém toda a parte desconhecida do problema, deve ser tratado de maneira aproximada. São dois os tipos de aproximações mais utilizadas: LDA e GGA.

A aproximação de densidade local, ou LDA (*local density approximation*), considera o sistema não homogêneo real, com densidade $\rho(\vec{r})$ e sob a ação de um potencial $\nu(\vec{r})$, decomposto em pequenas células nas quais $\rho(\vec{r})$ e $\nu(\vec{r})$ são aproximadamente constantes.

Assim, uma expressão aproximada para a energia de troca e correlação pode ser dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (1.34)$$

com $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho]$ a energia de troca e correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\vec{r})$.

Apesar, de apresentar bons resultados para sistemas em que $\rho(\vec{r})$ varia lentamente, e por isso ser muito utilizada, a aproximação local não representa um sistema real, pois tais sistemas apresentam densidade eletrônica com variação espacial mais pronunciada. As aproximações generalizadas de gradiente, ou GGA (*generalized gradient approximations*) consideram esta característica dos sistemas reais ao calcularem $E_{xc}[\rho]$.

Esses funcionais apresentam a forma geral:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (1.35)$$

Dependendo do método utilizado na construção das funções $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$, podemos obter diferentes tipos de aproximações GGA. Na área de química quântica é comum o uso de funcionais formados a partir de parâmetros testados para determinado conjunto de moléculas. Um exemplo desse tipo de funcional é o BLYP, que é formado por uma combinação do funcional de troca proposto por Becke[12] com aquele proposto por Lee, Yang e Parr[13]. Já na área de física, os GGAs mais utilizados tendem a ser mais gerais quanto possível, dependendo somente de características comuns a qualquer tipo de sistema. Um exemplo desses tipos de aproximação, muito utilizado entre os físicos é o PBE, proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof[14].

1.2 Ondas Planas e Pseudopotenciais

1.2.1 Teorema de Bloch e Ondas Planas

Grande parte dos sistemas de interesse em matéria condensada apresentam simetria de translação espacial no que diz respeito às posições dos núcleos que os compõem. Assim, podemos dizer que um elétron experimenta um potencial $U(\vec{r})$ com a periodicidade da rede, ou seja:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (1.36)$$

A equação de Schrödinger de elétrons independentes sob a ação de um potencial do tipo 1.36 pode ser escrita como:

$$H\psi = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r}) \right) \psi = \varepsilon\psi \quad (1.37)$$

Os elétrons que obedecem 1.37 são conhecidos como elétrons de Bloch, cujos auto-estados apresentam a seguinte importante propriedade como consequência da periodicidade do potencial $U(\vec{r})$:

Os auto-estados ψ do Hamiltoniano de um elétron $H = T + U$, com $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$ para qualquer \vec{R} em uma rede cristalina, têm a forma de uma onda plana multiplicada por uma função com a periodicidade da rede:

$$\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_k(\vec{r}) \quad (1.38)$$

que é o conhecido *teorema de Bloch*[15].

A função $u_k(\vec{r})$, que deve obedecer $u_k(\vec{r} + \vec{R}) = u_k(\vec{r})$ de maneira a garantir que estamos trabalhando com um sistema que apresenta estrutura periódica, pode ser expandida por uma base que consiste de um conjunto discreto de ondas planas, cujos vetores de onda são os vetores da rede recíproca do cristal,

$$u_k(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (1.39)$$

onde os vetores da rede recíproca \vec{G} são definidos tal que $\vec{G} \cdot \vec{l} = 2m\pi$ para qualquer vetor \vec{l} da

rede do cristal e onde m é um inteiro. Assim, concluímos que cada função de onda eletrônica pode ser expandida em termos de uma base discreta de ondas planas,

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}. \quad (1.40)$$

Tipicamente, é mais importante o conhecimento dos coeficientes $c_{\vec{k}+\vec{G}}$ das ondas planas com mais baixa energia cinética, no caso, dos elétrons da camada de valência, que, como veremos adiante, são aqueles que participam ativamente das ligações químicas determinando as propriedades eletrônicas do sistema. Portanto, podemos truncar a soma na Eq. 1.40 em algum valor de \vec{G} , de modo que ela inclua ondas planas com energia cinética até uma determinada energia de corte.

1.2.2 Pseudo-potenciais

1.2.2.1 Pseudo-potenciais de norma conservada

Ao expandirmos as funções de onda eletrônicas em uma base discreta de ondas planas, nos deparamos com um problema que dificulta os cálculos: um número muito grande de ondas planas é necessário para expandir as funções de onda dos elétrons de caroço (que são aqueles mais próximos do núcleo atômico), o que exige um tempo computacional inviável para a grande maioria dos sistemas estudados. A teoria de pseudo-potencial foi desenvolvida como uma alternativa para tornar estes cálculos possíveis de serem realizados.

Começamos pelo fato de que os átomos possuem uma configuração eletrônica que permite uma ‘divisão’ entre os elétrons em dois tipos: os de caroço e os de valência. Os elétrons de caroço são aqueles que estão mais próximos do núcleo atômico, e devido ao forte potencial sentido por eles, não participam de ligações químicas e suas funções de onda praticamente não se alteram ao serem colocados em diferentes ambientes químicos. Por outro lado, os elétrons de valência estão mais afastados do núcleo e sentem mais fracamente seu potencial e, assim, são os responsáveis pelas ligações químicas. Portanto, é razoável considerar apenas os graus de liberdade dos elétrons de valência ao determinar as propriedades eletrônicas de moléculas e sólidos.

Assim, a ideia central da teoria de pseudo-potenciais é substituir os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudo-potencial, mais fraco e que age em pseudo-funções de onda em vez das verdadeiras funções de onda dos elétrons de valência.

É claro que as representações da soma dos potenciais iônicos e daqueles devido aos elétrons de caroço por pseudo-potenciais, e das funções de onda por pseudo-funções de onda não podem ser feitas de forma aleatória. Ao se fazer a substituição devemos estar atentos para que o comportamento físico real do sistema seja preservado nos resultados encontrados.

Um dos tipos de pseudo-potenciais mais utilizados hoje em dia são os chamados *pseudo-potenciais de norma conservada*. Pseudo-potenciais deste tipo são definidos como aqueles que apresentam as seguintes propriedades:

1. os auto-valores de valência reais e os pseudo-autovalores devem ser equivalentes:

$$\varepsilon_v^{ps} = \varepsilon_v^{real}$$

2. as pseudo-funções de onda e as funções de onda reais devem ser iguais para qualquer valor de raio \vec{r} maior que um determinado raio de corte \vec{r}_c ;

$$\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi^{real}(\vec{r}), \quad \text{para } \vec{r} > \vec{r}_c;$$

3. em conjunto com 2, a conservação da norma é imposta, ou seja:

$$\int_0^{\vec{r}_c} |\Psi^{ps}(\vec{r})|^2 d\vec{r} = \int_0^{\vec{r}_c} |\Psi^{real}(\vec{r})|^2 d\vec{r}.$$

Pelo teorema de Gauss, essa propriedade garante que o potencial eletrostático produzido em qualquer ponto $\vec{r} > \vec{r}_c$ é o mesmo para as distribuições de carga real e pseudo.

4. a derivada logarítmica da pseudo-função de onda e da função de onda real devem ser equivalentes para $\vec{r} > \vec{r}_c$.

Satisfazendo a todas essas propriedades, temos pseudo-potenciais que geram bons resultados em cálculos *ab initio*. Temos, por exemplo, assegurada a *transferabilidade*, garantindo que um pseudo-potencial calculado para um determinado átomo pode ser usado independente do ambiente em que ele esteja. Isso é conseguido quando temos asseguradas as propriedades de

espalhamento, que devem ser equivalentes para as pseudo-funções de onda e para as funções de onda reais (garantido pelo item 4).

A função de onda de valência e a correspondente pseudo-função de onda e pseudo-potenciais dos elétrons nos estados de valência s ($\ell = 0$) e p ($\ell = 1$) para o silício podem ser vistas na figura 1.1.

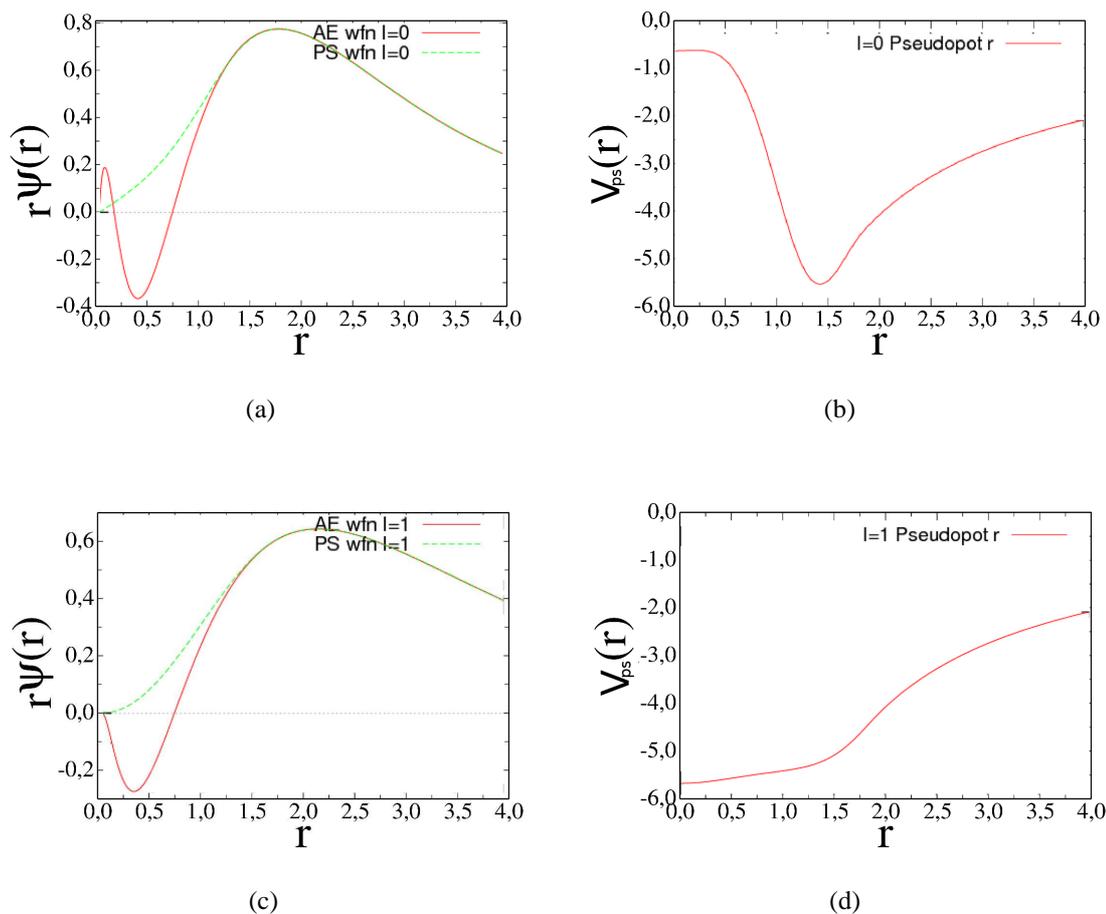


Figura 1.1 Pseudo-função de onda e Pseudo-potencial para os estados s (letras a e b) e p (letras c e d) no Si. Para as funções de onda all electron(AE), representadas em vermelho, observamos as oscilações próximas à $r = 0$ devido aos elétrons de caroço. Ao ser substituída pelas pseudo-funções de onda, representada pelas curvas em verde, vemos a suavização dessas funções na região do caroço. Observamos que para um certo raio de corte r_c , as duas funções assumem os mesmos valores.

1.2.2.2 Pseudo-potenciais Ultrasoft

Outros tipos de pseudo-potenciais foram desenvolvidos visando a diminuição do tempo computacional dos cálculos sem, é claro, comprometer os resultados.

Desenvolvido por David Valderbilt [1], pseudo-potenciais do tipo *ultrasoft* são hoje também muito utilizados em cálculos de estrutura eletrônica. Como o próprio nome sugere, pseudo-potenciais desse tipo fornecem pseudo-funções de onda muito mais suaves na região do caroço dos que os de norma conservada, permitindo o uso de um número muito menor de ondas planas nos cálculos, mas ainda fornecendo resultados com a mesma confiabilidade.

Os pseudo-potenciais do tipo *ultrasoft* apresentam as seguintes propriedades:

1. as propriedades de espalhamento e suas derivadas em relação à energia devem ser, por construção, corretas para determinada faixa de energias dos estados ocupados e a transferibilidade pode ser melhorada aumentando a extensão de tal faixa.
2. a exigência de conservação da norma é removida possibilitando que as pseudo-funções de onda de valência possam ser construídas de forma a otimizar sua suavidade na região do caroço.
3. fazem parte do processo de auto-consistência, o que melhora a transferibilidade devido a mudanças nas configurações de carga.

Para tornar possível essa maior suavização das funções de onda, a exigência de conservação da norma não deve mais existir. Temos assim a vantagem de que as pseudo-funções de onda devem apenas satisfazer a exigência de concordar com as funções de onda reais a partir do raio de corte r_c :

$$\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi^{real}(\vec{r}), \quad \text{para } \vec{r} \geq \vec{r}_c. \quad (1.41)$$

Assim, \vec{r}_c pode ser bem maior do que o exigido nos pseudo-potenciais de norma conservada, o que permite maior ganho computacional. Com essas mudanças, porém, não mais asseguramos a ortogonalidade das funções de onda e nem a conservação da carga, problemas que são corrigidos com a introdução de funções auxiliares.

Assim, para dar conta do déficit de carga, a densidade de carga de valência é definida como:

$$\rho_v(\vec{r}) = \sum_{nk} \phi_{nk} * (\vec{r}) \phi_{nk}(\vec{r}) + \sum_{ij} \rho_{ij} Q_{ij}(\vec{r}) \quad (1.42)$$

onde

$$\rho_{ij} = \sum_{nk} \langle \beta_i | \phi_{nk} \rangle \langle \phi_{nk} | \beta_j \rangle \quad (1.43)$$

com $|\beta_i\rangle$ projetores que dependem das posições iônicas e $|\phi\rangle$ as funções de onda tipo ultrasoft, construídas sem a exigência de conservação de carga.

Temos também que

$$Q_{ij}(\vec{r}) = \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_j(\vec{r}) - \phi_i^*(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) \quad (1.44)$$

com $\Psi(\vec{r})$ as funções de onda *all electron*.

Na figura 1.2 temos uma representação das funções de onda para o orbital $2p$ do átomo de oxigênio. Esse é um exemplo de sistema onde o orbital atômico de valência é altamente localizado. Nesse caso, a condição de conservação da norma impede que pseudo-potenciais de norma conservada forneçam suavização significativa das funções de onda na região do caroço, o que pode ser resolvido com a utilização dos pseudo-potenciais do tipo ultrasoft.

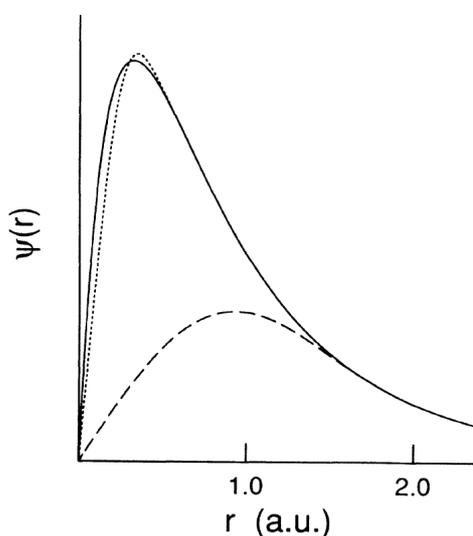


Figura 1.2 Função de onda *all electron* (linha sólida), e pseudo-funções de onda geradas pelos métodos de norma conservada (linha pontilhada) e ultrasoft (linha tracejada). Vemos que o método de Vanderbilt permite uma maior suavização dessas funções na região do caroço e a escolha de um valor maior para o raio de corte utilizado nos cálculos. Figura retirada da Ref.[1].

Assim, no presente trabalho utilizamos pseudopotenciais ultrasoft, que são mais adequadas

para endereçar sistemas contendo orbitais atômicos mais localizados, como é o caso dos metais de transição.

1.2.3 Código Computacional VASP

Os cálculos deste trabalho foram realizados com o código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Package Simulation*), que é baseado na DFT na formulação de Kohn-Sham.

Esse programa utiliza uma base de ondas planas e teoria de pseudopotenciais do tipo Ultra-soft de Vanderbilt[1]. Assim, temos a vantagem de uma descrição segura do comportamento dos sistemas com um menor tempo computacional, devido ao número relativamente reduzido de ondas planas exigido por essa teoria.

Instabilidade de Peierls

2.1 Introdução

Estruturas unidimensionais periódicas que apresentam comportamento metálico, tendem a sofrer distorções estruturais [4, 16–20], que levam a uma quebra de simetria translacional do sistema, com aumento do período da rede. Essas distorções são associadas à abertura de *gaps* nas estruturas de banda, que levam à redução na energia total do sistema. Identificadas por R. Peierls, essas distorções recebem o nome de *instabilidade de Peierls*, que caracterizam um tipo de transição metal-isolante.

A instabilidade de Peierls é associada ao vetor de onda eletrônico k_f do nível de Fermi do sistema 1D metálico. O período da rede após a distorção é associado ao comprimento de onda $\lambda = 2\pi/k_f$, de modo que um *gap* se abre no nível de Fermi, o que leva a uma redução na energia eletrônica do sistema. Essa abertura de *gap* está, portanto, associada à imposição de um potencial periódico, devido à distorção, sobre a estrutura eletrônica do sistema metálico.

Um das primeiras observações de um sistema que sofreu distorção de Peierls foi feita por volta de 1970, quando materiais orgânicos foram sintetizados, entre eles o chamado TTF-TCNQ[16], no qual um conjunto de moléculas longas do tipo polímero doavam elétrons para outras moléculas, produzindo condutores unidimensionais com bandas parcialmente preenchidas, sendo portanto fortes candidatos a supercondutores. Porém foi observado que em baixas temperaturas esses materiais apresentavam propriedades isolantes, indicando a ocorrência de uma transição metal-isolante a uma temperatura mais alta do que a da transição supercondutora. A partir de então, vários trabalhos teóricos e experimentais sobre esse fenômeno foram realizados.

Um primeiro tratamento teórico da instabilidade de Peierls foi feito a partir do modelo do elétron quase-livre[21], e uma prova mais rigorosa foi dada por Kennedy e Lieb[22] para o caso

da ocorrência de dimerizações, onde o período do sistema é dobrado em relação ao seu estado não distorcido. Nesse modelo, considera-se que o custo elástico varia com a distorção de forma quadrática e que o acoplamento dos estados eletrônicos varia linearmente com a distorção dos íons ao longo da cadeia .

Na Ref.[23] é investigado um exemplo clássico de distorção de Peierls. Esse trabalho experimental trata o composto $K_{0.3}MoO_3$, também chamado “blue bronze”, por meio de medidas ópticas. Os resultados obtidos indicam ser este um composto unidimensional com propriedades condutoras em temperaturas acima de 180 K. Em temperaturas abaixo desta, esse material apresentou propriedades semicondutoras, com abertura de gap de 0.15 eV na densidade de estados. A transição metal-semicondutor observada em $T=180$ K foi atribuída à ocorrência de distorções de Peierls nesse sistema. Em estudos posteriores, resultados obtidos por meio de espalhamento difuso de raios-X [24] e a observação da não linearidade da condutividade nesse sistema [25], reforçaram a ideia da ocorrência desse tipo de distorção no $K_{0.3}MoO_3$.

Yeom e colaboradores[26] tratam experimentalmente cadeias lineares de índio (In) formadas em superfícies de Si(111). Tais sistemas apresentaram uma fase metálica, na qual elétrons e buracos próximos ao nível de Fermi sofrem acoplamento com vibrações da rede (fónons), resultando em uma modulação espacial periódica de carga (CDW-charge density wave) com a consequente transição para um estado semicondutor devido à abertura de gap no nível de Fermi.

Encontramos também trabalhos que tratam experimentalmente cadeias atômicas 1D de ouro (Au) formadas em diferentes superfícies de silício: Si(5 5 7)[27, 28], Si(5 5 12)[29, 30], Si(5 5 3)[31, 32]. Para tais sistemas, os dados obtidos para as relações de dispersão mostram a existência de uma banda metálica na qual uma abertura de *gap* evolui gradativamente, devido à instabilidade de Peierls, enquanto o sistema é resfriado. Temos, por exemplo, saturação do sistema 1D sobre o substrato Si(5 5 7) em 120K com *gap* de 80 meV, e para o sistema com Si(5 5 12) a saturação ocorre à temperatura de 75 K com abertura de *gap* de 40 meV.

Um comportamento especial foi encontrado para as cadeias de Au formadas sobre o substrato Si(5 5 3)[32]. Nesse sistema foi observada a coexistência de distorções com período duplo e triplo da rede, levando a aberturas de *gap* nas bandas semi-preenchidas (caso *half-filling*) e um terço-preenchidas (caso *one-third-filling*). Nesse caso, as duas distorções de Peierls observadas nessas cadeias sugerem diferentes temperaturas de transição.

Em trabalho mais recente [33], é tratada analiticamente a ocorrência de dois diferentes tipos de distorção simultâneas em cadeias unidimensionais de polímeros condutores. Esses sistemas, além da duplicação de seu período devido à dimerização de Peierls, apresentam também uma contração na célula unitária, levando à redução do tamanho total da cadeia. Os resultados teóricos apresentados concordam com dados experimentais obtidos para um sistema estudado anteriormente[34] que trata uma cadeia de trans-poliacetileno dopado com íons de sódio (Na^+).

Nas próximas seções, tratamos o modelo do elétron “quase livre”, utilizado para explicar como um potencial periódico pode introduzir *gaps* na estrutura de bandas de sistemas unidimensionais. Fazemos também uma discussão quantitativa sobre o comportamento de sistemas que sofrem instabilidade de Peierls.

2.2 Modelo do elétron “quase livre”

Antes de abordarmos a instabilidade de Peierls, podemos ilustrar como a imposição de um potencial periódico leva à abertura de *gap*, no modelo conhecido do gás de elétrons livres unidimensional [4, 17]. O hamiltoniano de um sistema desse tipo pode ser escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + V(x) = H^0 + V(x) \quad (2.1)$$

Vemos que H^0 corresponde ao hamiltoniano de um gás de elétrons não interagentes. $V(x)$ representa um potencial periódico, ou seja, $V(x+a) = V(x)$ se o período do sistema é a , como mostrado na figura 2.2. Assumimos que $V(x)$ é fraco de modo que ele possa ser tratado como uma perturbação no sistema, com H^0 o hamiltoniano do sistema não perturbado.

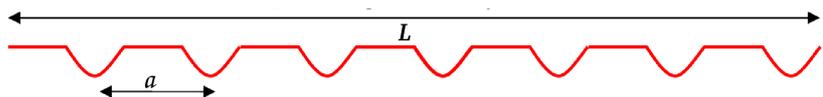


Figura 2.1 *Potencial iônico visto pelos elétrons em um sistema unidimensional.*

Consideramos um sistema formado por N íons e com período a , tal que seu comprimento total L seja dado por:

$$L = Na. \quad (2.2)$$

Os auto-estados de H^0 são:

$$|k^{(0)}\rangle = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}, \quad (2.3)$$

com os auto-valores de energia não perturbados:

$$E_k^0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.4)$$

O comportamento da energia com o vetor de onda k para o sistema de elétrons livres pode ser visto na figura 2.2.

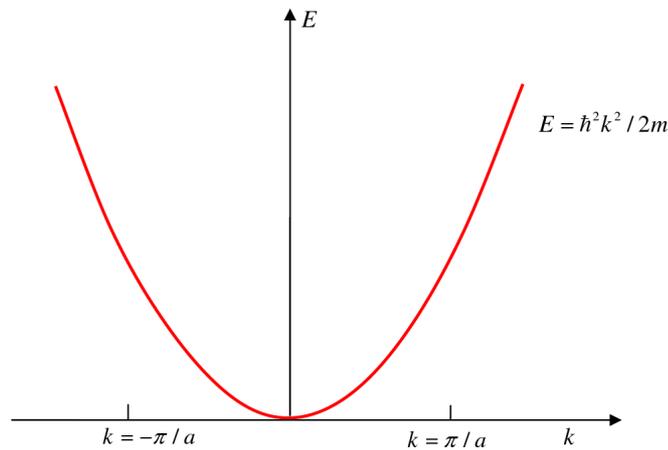


Figura 2.2 Curva $E \times k$ para o elétron livre em uma dimensão

O vetor de onda de Fermi, k_f , pode ser obtido se consideramos cada íon do sistema associado a dois elétrons, fornecendo portanto um total de $2N$ elétrons. Das condições de contorno ($e^{ikL} = 1$), sabemos que os valores permitidos de k são $k_n = \frac{2n\pi}{L}$, mostrando que esses valores são uniformemente espaçados com um intervalo de $\frac{2\pi}{L}$, fornecendo uma densidade de $\frac{L}{2\pi}$ no espaço dos k 's. Assim, o número total de possíveis estados no intervalo entre $\pm k_f$ é dado por $\frac{L}{2\pi} \times 2k_f = \frac{Lk_f}{\pi}$. Como cada um desses estados pode ser ocupado por, no máximo, dois elétrons e lembrando que temos um total de $2N$ elétrons:

$$\frac{Lk_f}{\pi} = N = \frac{L}{a} \quad (2.5)$$

$$k_f = \frac{\pi}{a}. \quad (2.6)$$

Para tratar o efeito perturbativo no sistema, introduzido pelo potencial periódico $V(x)$, precisamos avaliar os elementos de matriz desse potencial no espaço dos auto-estados de H^0 :

$$V_{k'-k} = \langle k'^{(0)} | V(x) | k^{(0)} \rangle = \frac{1}{L} \int e^{-i(k'-k)x} V(x) dx. \quad (2.7)$$

Vemos então que $V_{k'-k}$ representa uma componente da transformada de Fourier de $V(x)$, que pode ser escrita como:

$$V(x) = \sum_n V_{k_n} e^{ik_n x} \quad \text{onde, } k_n = k' - k. \quad (2.8)$$

Assim, da condição de periodicidade do potencial $V(x) = V(x + a)$, vemos que $e^{ik_n a} = 1$, e portanto:

$$k_n = \frac{2n\pi}{a} = nK, \quad \text{com } K = \frac{2\pi}{a}. \quad (2.9)$$

Se estimarmos a componente $V(x)$ correspondente a $n = 0$

$$\langle k^{(0)} | V(x) | k^{(0)} \rangle = \frac{1}{L} V_{0K} \int_0^L dx + \sum_{n \neq 0} V_{nK} \int_0^L e^{inKx} dx \quad (2.10)$$

$$\langle k^{(0)} | V(x) | k^{(0)} \rangle = V_{0K} \quad (2.11)$$

vemos que ela é apenas uma constante e pode ser tomada como o nível zero de energia: $V_{0K} = 0$.

Com isso, 2.11 mostra que o deslocamento em energia em todos os auto-valores devido a correção em 1ª ordem ($E_k^1 = \langle k^{(0)} | V(x) | k^{(0)} \rangle$) é nulo.

Consideremos as componentes correspondentes a $n = \pm 1$.

$$V_{k_n} = \frac{1}{L} \int e^{i(k-k')x} [V_{-K} e^{-iKx} + V_K e^{iKx}] dx \quad (2.12)$$

$$V_{k_n} = \frac{1}{L} [V_{-K} \int e^{-i(k'-(k-K))x} dx + V_K \int e^{-i(k'-(k+K))x} dx]. \quad (2.13)$$

O potencial apresenta elementos de matriz diferentes de zero apenas para os estados $|k^{(0)}\rangle$ e $|k + K^{(0)}\rangle$, para $n = 1$ e entre $|k^{(0)}\rangle$ e $|k - K^{(0)}\rangle$, para $n = -1$.

A correção em segunda ordem nos auto-valores de energia são então:

$$\begin{aligned} E_k^2 &= \sum_{k' \neq k} \frac{|\langle k^{(0)} | V | k'^{(0)} \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k'}^0} \\ &= \frac{|\langle k^{(0)} | V | k + K^{(0)} \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k+K}^0} + \frac{|\langle k^{(0)} | V | k - K^{(0)} \rangle|^2}{E_k^0 - E_{k-K}^0} \\ &= \frac{|V_K|^2}{E_k^0 - E_{k+K}^0} + \frac{|V_{-K}|^2}{E_k^0 - E_{k-K}^0}. \end{aligned}$$

Esse resultado, porém, é válido apenas para alguns valores de k . Vejamos por que: se tomarmos, por exemplo, o auto-valor de energia correspondente ao estado $k = \frac{\pi}{2a}$, vemos que $k' = k - K = \frac{\pi}{2a} - \frac{2\pi}{a} = -\frac{3\pi}{2a}$, e a diferença $E_{\frac{\pi}{2a}}^0 - E_{-\frac{3\pi}{2a}}^0$ que aparece no denominador da correção em 2ª ordem em energia tem um valor apreciável.

À medida que nos aproximamos de $k = \frac{\pi}{a}$ vemos que a diferença $E_k^0 - E_{k-K}^0$ se torna cada vez menor, e para os estados degenerados $k = \frac{\pi}{a}$ e $k - K = -\frac{\pi}{a}$ ela é nula, e a teoria de perturbação não degenerada não pode mais ser usada. Mesmo para os estados diferentes de $k = \frac{\pi}{a}$ mas próximos desse valor, essa teoria já não é mais válida, pois $E_k^0 - E_{k-K}^0$ é muito pequena se comparada a $|V_{-K}|^2$, e o resultado diverge.

Para tratar esses estados podemos utilizar a aproximação de *elétron quase livre*. Diagonalizamos o Hamiltoniano no subespaço expandido pelos estados $|k^{(0)}\rangle$ e $|k - K^{(0)}\rangle$. A matriz que representa H pode então ser escrita como:

$$\begin{vmatrix} E_k^0 & V_{-K}^* \\ V_{-K} & E_{k-K}^0 \end{vmatrix}$$

onde:

$$\begin{aligned}
E_k^0 &= \langle k^{(0)} | H | k^{(0)} \rangle \\
V_{-K} &= \langle k - K^{(0)} | H | k^{(0)} \rangle \\
V_{-K}^* &= \langle k^{(0)} | H | k - K^{(0)} \rangle \\
E_{k-K}^0 &= \langle k - K^{(0)} | H | k - K^{(0)} \rangle.
\end{aligned}$$

Após a diagonalização, temos os auto-valores de energia:

$$E_{\pm} = \frac{1}{2}(E_k^0 + E_{k-K}^0) \pm \sqrt{\left(\frac{E_k^0 - E_{k-K}^0}{2}\right)^2 + |V_K|^2} \quad (2.14)$$

Notamos que se $|E_k^0 - E_{k-K}^0| \gg |V_K|$ recuperamos os resultados não degenerados $E_{\pm} = E_k^0, E_{k-K}^0$. Porém, quando tomamos valores de $k \approx \frac{\pi}{a}$, $|E_k^0 - E_{k-K}^0|$ se torna da ordem de $|V_{-K}|$, e a perturbação passa a ser relevante para estados em torno deste.

O efeito da perturbação para estados com vetores de onda $|k| \lesssim \frac{\pi}{a}$ é causar uma diminuição nos auto-valores de energia. Exatamente em $k = \frac{\pi}{a}$, temos $E_{k-K}^0 = E_{k-\frac{2\pi}{a}}^0 = E_{-\frac{\pi}{a}}^0 = E_{\frac{\pi}{a}}^0$, e a degenerescência é quebrada fornecendo os auto-valores $E_{\pm} = E_{\frac{\pi}{a}} \pm |V_K|$.

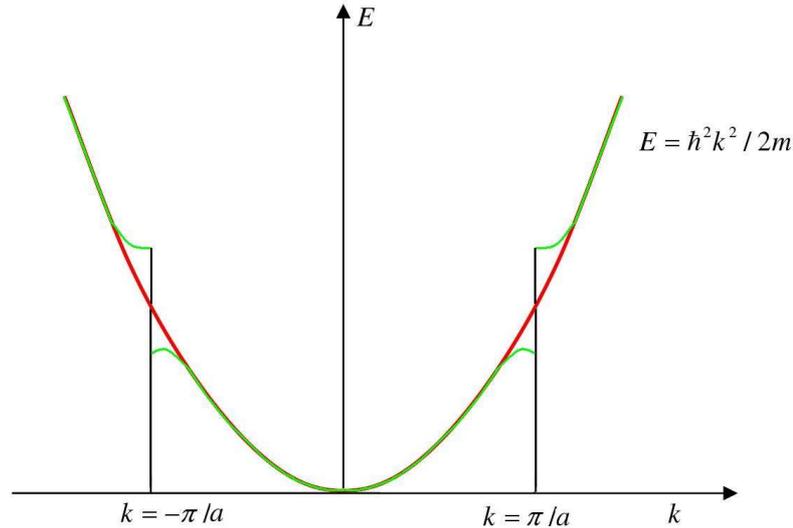


Figura 2.3 Quebra da degenerescência nos pontos críticos $|k| = \frac{\pi}{a}$

Vemos assim, que um potencial periódico introduz gaps na estrutura de bandas. A banda de mais baixa energia, que compreende os valores de k entre $-\frac{\pi}{a}$ e $\frac{\pi}{a}$, possui $\frac{2\pi}{a} \times \frac{L}{2\pi} = \frac{L}{a}$ estados

de ocupação permitidos. Lembrando que $\frac{L}{a} = N$, o número total de átomos do nosso sistema que contem um total de $2N$ elétrons, e que cada estado com determinado k pode conter 2 elétrons, concluímos que a banda de mais baixa energia é totalmente preenchida. Para ocupar um estado da banda de condução (para os quais $|k| > \frac{\pi}{a}$) devemos fornecer um valor de energia de, no mínimo, $2|V_K|$, mostrando que estamos tratando um ‘material’ *isolante*.

2.3 Modelo teórico para instabilidade de Peierls

Se nosso sistema fosse constituído de átomos com apenas um elétron de valência, somente metade da banda de valência estaria preenchida (caso *half-filling*) e teríamos então um ‘material’ *condutor*. Nesse caso, o sistema é suscetível a uma instabilidade de Peierls. Não apresentaremos aqui os detalhes da dedução das equações que caracterizam esse fenômeno, mas somente os resultados principais e seu significado físico.

A demonstração matemática da ocorrência dessa instabilidade foi feita por Kennedy e Lieb [22], para sistemas que possam ser modelados por um hamiltoniano da forma:

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M} + \sum_i \frac{1}{2} K (u_{i+1} - u_i)^2 + \sum_i [t_0 - \alpha (u_{i+1} - u_i)] [|\phi_{i+1}\rangle\langle\phi_i| + |\phi_{i-1}\rangle\langle\phi_i|] ; \quad (2.15)$$

onde u_i é o deslocamento da posição do i -ésimo núcleo ao longo da cadeia unidimensional, em relação à sua posição no estado metálico não distorcido, e $|\phi_i\rangle$ são os orbitais eletrônicos associados a cada sítio da cadeia metálica.

Os dois primeiros termos do lado esquerdo da expressão acima estão associados, respectivamente, à energia cinética dos núcleos (relevante somente no estudo de efeitos dinâmicos) e ao custo elástico associado à distorção. Note que, nessa expressão, considera-se que o custo elástico varia com a distorção de forma quadrática, e que o acoplamento dos estados eletrônicos varia linearmente com a distorção dos íons ao longo da cadeia, através do termo

$$t = [t_0 - \alpha (u_{i+1} - u_i)] . \quad (2.16)$$

No estado metálico, os íons ocupam posições na rede 1D não distorcida, de modo que

$$(u_{i+1} - u_i) = 0 \rightarrow t = t_0 . \quad (2.17)$$

No caso “half-filling”, consideramos uma distorção do tipo dimerização, que dobra o período da cadeia, dada por:

$$u_{i+1} - u_i = (-1)^{i+1} \times 2u_0. \quad (2.18)$$

A diagonalização do hamiltoniano da Eq. 2.15 [35] leva a uma dispersão eletrônica dada por:

$$\begin{aligned} e(k) &= - \left[(2t \cos(ka))^2 + (4\alpha u_0 \sin(ka))^2 \right]^{1/2} & 0 < k < \frac{\pi}{2a}; \\ &= + \left[(2t \cos(ka))^2 + (4\alpha u_0 \sin(ka))^2 \right]^{1/2} & \frac{\pi}{2a} < k < \frac{\pi}{a}. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Essa relação de dispersão é mostrada na Fig. 2.3 (os valores dos parâmetros do hamiltoniano em Eq. 2.15 são os considerados na Ref. [35]), onde se observa um abertura de gap no nível de Fermi em $k = \pi/2a$. A banda metálica do sistema sem a distorção é também mostrada na figura.

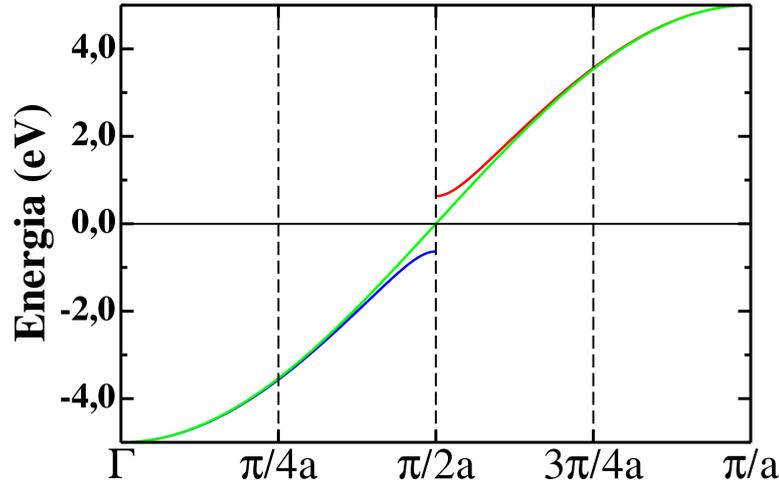


Figura 2.4 Relações de dispersão mostrando a banda metálica (em verde) e a abertura de gap em $k = \pi/2a$ ocorrida após a distorção (em azul e vermelho).

A energia total da cadeia, incluindo a redução da energia eletrônica e o custo associado ao termo elástico, é dada por:

$$E_0 = -\frac{4t_0}{\pi} \left[1 + \frac{\zeta^2}{2} \left(\ln\left(\frac{4}{\zeta}\right) - \frac{1}{2} \right) \right] + 2Ku_0^2 + O(\zeta^4); \quad (2.20)$$

com $\zeta = \frac{2\alpha u_0}{t_0}$.

Essa energia total é minimizada para uma distorção dada pela Eq. 2.18 com u_0 dado por:

$$u_0 = \frac{2t_0}{\alpha} \exp\left(-\frac{\pi K t_0}{4\alpha^2} - 1\right). \quad (2.21)$$

A ocorrência do mínimo, para um valor de u_0 diferente de zero caracteriza a instabilidade de Peierls.

Apesar de ser comumente tratada na literatura como um teorema do sistema de muitos corpos, como é o caso da instabilidade de Jahn-Teller[36], que ocorre em sistemas moleculares, a dedução rigorosa da instabilidade de Peierls, na Ref.[22], depende da forma do termo elástico na Eq. 2.15. Para um sistema estendido, como uma cadeia linear, efeitos de blindagem podem modificar a forma desse termo, e a instabilidade pode ser eliminada [37]. Portanto, um sistema 1D metálico pode ou não exibir essa instabilidade. A seguir, abordaremos a ocorrência dessa instabilidade para os nanofios de silício com metais encapsulados, que são o tema do presente trabalho.

Resultados

3.1 Introdução

H. Hiura e colaboradores, em artigo publicado em 2001[2], reportam trabalho experimental que trata nanoestruturas de Si obtidas pela ação de diversos metais de transição como agente estabilizador. Este trabalho consiste em uma armadilha de íons (EQSIT: *external quadrupole static attraction ion trap*) que compreende um quadrupolo linear e uma gaiola em torno de um eletrodo cilíndrico. A aplicação de tensões ac e dc entre eles dá origem a um potencial de confinamento, no fundo do qual os íons são presos. Como fonte de Si, gás silano (SiH_4) é introduzido em uma câmara de vácuo já equipado com o EQSIT, juntamente com vapor de um determinado metal, que é gerado pelo aquecimento de um fio metálico. Os íons metálicos resultantes são confinados no EQSIT, onde passam a interagir com as moléculas de silano.

Como resultado, obteve-se a formação de uma série de aglomerados hidrogenados compostos por determinados tipos de metais (MSi_nH_x , onde M é algum metal de transição). Em particular, algumas espécies de M apresentaram alta reatividade com SiH_4 , formando aglomerados onde cada espécie se liga a um diferente número n de átomos de Si , mas não há presença de H nas ligações. Temos então aglomerados do tipo MSi_n , onde n varia com o tipo de metal. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se o fato de que átomos de H atuam comumente como estabilizadores em ligações pendentes de átomos de Si [38–41] em nanofios e superfícies desse material. Isso sugere que os metais poderiam exercer esse papel estabilizador nos aglomerados que não apresentam H , e a estabilidade é alcançada com o número n de átomos de Si variando com o tipo de metal.

Um caso especial tratado no artigo foram os aglomerados formados por Si e W . Para esse metal, a abundância relativa de crescimento dos clusters tipo $WSi_nH_x^+$, ou seja, contendo átomos de hidrogênio, diminuía à medida que o número n de átomos de Si aumentava, até que, para $n \geq 10$, o número de aglomerados desse tipo era muito pequeno, chegando a praticamente não

ser mais observado quando $n = 12$. Esses resultados podem ser vistos na figura 3.1, reproduzida da referência [2].

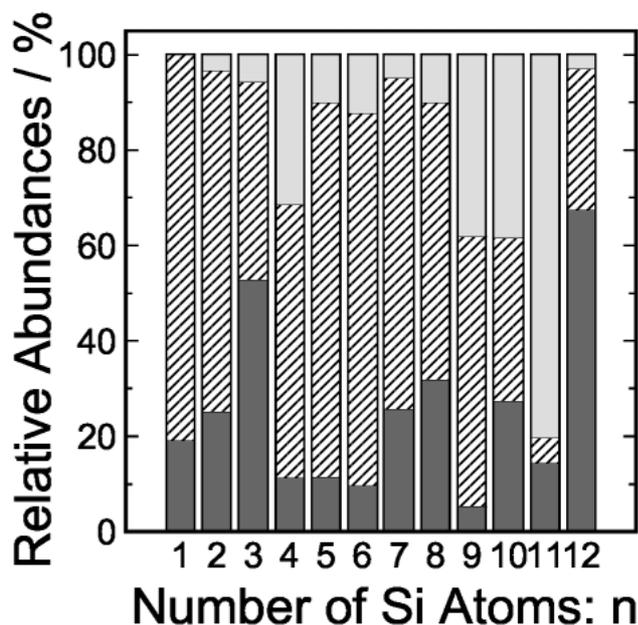


Figura 3.1 Cinza escuro, riscos diagonais e cinza claro, indicam a abundância relativa de aglomerados tipo WSi_n^+ , $WSi_nH_2^+$ e $WSi_nH_4^+$, respectivamente, para cada um dos números n de átomos de Si . Reproduzida da Ref.[2]

Com estruturas cujo número n de átomos de Si varia entre 1 e 12, vemos que para a maioria dos valores de n predominam os aglomerados do tipo $WSi_nH_2^+$, que se apresentam em menor quantidade (cerca de 5% do total de aglomerados) para $n = 11$, e são quase o total (cerca de 80%) quando temos apenas um átomo de Si . Já os aglomerados do tipo $WSi_nH_4^+$ apresentam um comportamento inverso: são observados somente a partir de $n = 2$ e apresentam quantidade máxima (cerca de 80%) quando $n = 11$. Esses aglomerados, que contém o maior número de átomos de hidrogênio, são os de menor abundância relativa para $n = 1, 2, 3, 7, 8$, e 12 .

Já as estruturas que não contém átomos de hidrogênio, WSi_n^+ , foram observadas para todos os valores de n considerados e apresentaram abundância relativa menor que $\approx 30\%$ para a maior parte dos valores n . Exceções foram os casos WSi_3^+ , onde esse valor foi de cerca de 50%, e WSi_{12}^+ , com abundância relativa de cerca de 70%.

Um comportamento semelhante foi observado para outros metais de transição estudados: aglomerados sem nenhum átomo de H dominam quando n alcança um valor específico m , que

varia de acordo com o metal. Foram encontrados, por exemplo, $m = 14, 13, 11,$ e 9 para o Háfnio (Hf), Tântálio (Ta), Rênio (Re) e Irídio (Ir) respectivamente. A figura 3.2, também retirada do artigo original, mostra os resultados obtidos para a abundância relativa de aglomerados do tipo MSi_n^+ , dentre as espécies $MSi_nH_x^+$, para quatro diferentes metais e vários valores de n .

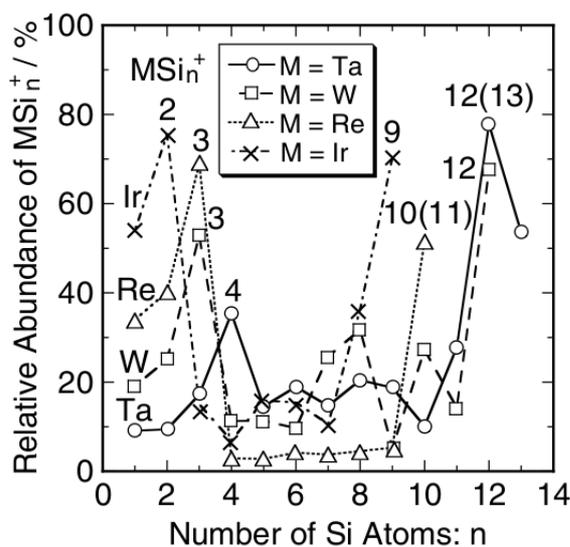


Figura 3.2 Abundâncias relativas dos aglomerados tipo MSi_n^+ entre os do tipo $MSi_nH_x^+$ para vários valores de n , obtidas para os metais: Ta , W , Re , e Ir . Reproduzida da Ref.[2]

Vemos da figura 3.2, que a forma geral do gráfico para todos os elementos é muito parecida a medida que aumentamos o valor de n : abundância relativa pequena para valores menores de n , logo após observamos um pico seguido por uma sequência de pontos para os quais observamos uma quantidade pequena dos aglomerados sem átomos de H . Após essa sequência temos a quantidade máxima dos clusters desse tipo, terminando para os valores m citados acima.

A forma assumida por estes aglomerados, entretanto, ainda era desconhecida. Através de cálculos *ab initio* várias possíveis estruturas foram otimizadas na procura daquela que apresentaria menor energia. A primeira obtida, foi calculada para o W como metal dopante, e pode ser vista na Figura 3.3 (a).

Em 2002, os mesmos autores publicaram[3] um estudo que revelava novas possíveis estruturas energeticamente favoráveis para aglomerados do tipo WSi_n . Dentre elas, uma de energia menor que a da primeira encontrada, pode ser vista na figura 3.3 (b).

Vemos que as duas estruturas sugerem o átomo metálico envolvido pelos átomos de Si , daí

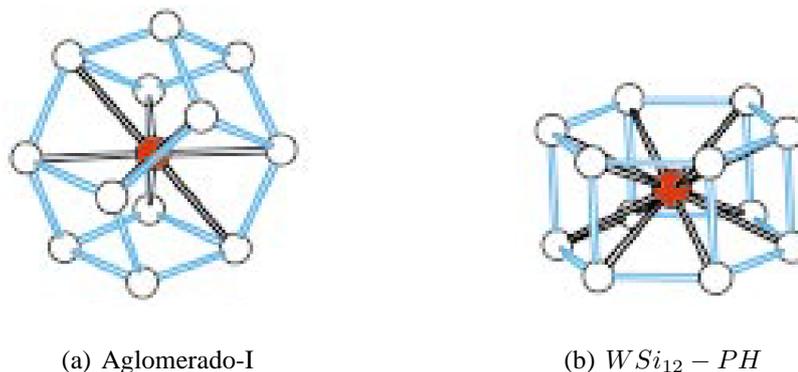


Figura 3.3 Primeiras estruturas tentativa de menor energia obtidas para os aglomerados WSi_{12} . Reproduzida da Ref.[3]

a notação $M@Si_n$, utilizada nos artigos e que será adotada também neste trabalho .

3.2 Monômeros

O ponto de partida do trabalho são os aglomerados com a forma sugerida em 3.3 (b) como uma possível estrutura para os clusters obtidos experimentalmente. A escolha foi feita pelo fato dessa ser a estrutura de menor energia dentre os aglomerados do tipo WSi_{12} encontrados na literatura, e também devido a sua forma que permite a formação de tubos.

Essa estrutura tem a forma de um prisma hexagonal, formado por um total de 12 átomos de silício (Si) e um átomo de tungstênio (W), como mostrado na figura abaixo:

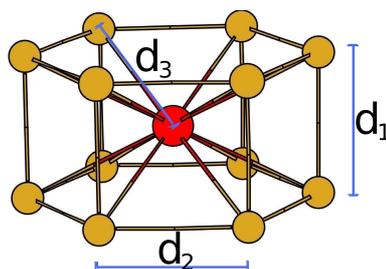


Figura 3.4 Prisma hexagonal

onde as distâncias entre os átomos obtidas por cálculos *ab initio* são:

$$d_1 = 2.39 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 2.39 \text{ \AA}$$

$$d_3 = 2.67 \text{ \AA}$$

Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
d^2s^2	d^4s^1	d^5s^1	d^6s^1	d^7s^1	d^8s^1	$d^{10}s^0$	$d^{10}s^1$
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
d^2s^2	d^3s^2	d^4s^2	d^5s^2	d^6s^2	d^7s^2	d^9s^1	$d^{10}s^1$

Tabela 3.1 Preenchimento das camadas de valência d e s para átomos isolados dos metais de transição das séries $4d$ e $5d$.

Investigamos então sistemas onde a célula unitária é o cluster mostrado na figura 3.4. Para isso, o aglomerado foi colocado inicialmente em um sistema de referência onde o metal se situa na origem, de forma que os planos dos prismas hexagonais ficassem paralelos ao plano xy . Para que não houvesse interações entre aglomerados vizinhos, garantindo que os resultados fornecessem informações de um cluster isolado, tomamos os vetores da rede nas três direções (x , y e z) com valores suficientemente grandes (13 Å), obtidos por testes de convergência.

Procuramos identificar se essa estrutura seria também estável para os demais átomos da série $5d$ e para os da série $4d$. Consideramos também a possibilidade de amorfização¹ de algumas dessas estruturas ou de outras posições metaestáveis no eixo central para o átomo metálico.

40 Zr Zircônio 91.224	41 Nb Nióbio 92.90638	42 Mo Molibdênio 95.94	43 Tc Tecnécio (98)	44 Ru Rutênio 101.07	45 Rh Ródio 102.90550	46 Pd Paládio 106.42	47 Ag Prata 107.8682
72 Hf Háfnio 178.49	73 Ta Tântalo 180.9479	74 W Tungstênio 183.84	75 Re Rênio 186.207	76 Os Ósmio 190.23	77 Ir Iródio 192.217	78 Pt Platina 195.078	79 Au Ouro 196.96655

Figura 3.5 Metais de transição - Séries $4d$ e $5d$

Após a relaxação das estruturas da forma mostrada em 3.17, vimos que todas permaneceram com a mesma configuração, apresentando variações nas distâncias $Si - Si$ e $M - Si$. Esse comportamento pode ser visto nos gráficos das figuras 3.6 e 3.7.

O comportamento dos gráficos pode ser entendido a partir do conceito de ordem de ligação (OL), que está relacionado com o número de elétrons nos estados ligantes e anti-ligantes de um determinado sistema. Como um exemplo simples para ilustrar esse conceito, consideremos

¹A expressão *amorfização* indica estruturas onde os átomos estariam dispostos de maneira que não houvesse qualquer tipo de simetria.

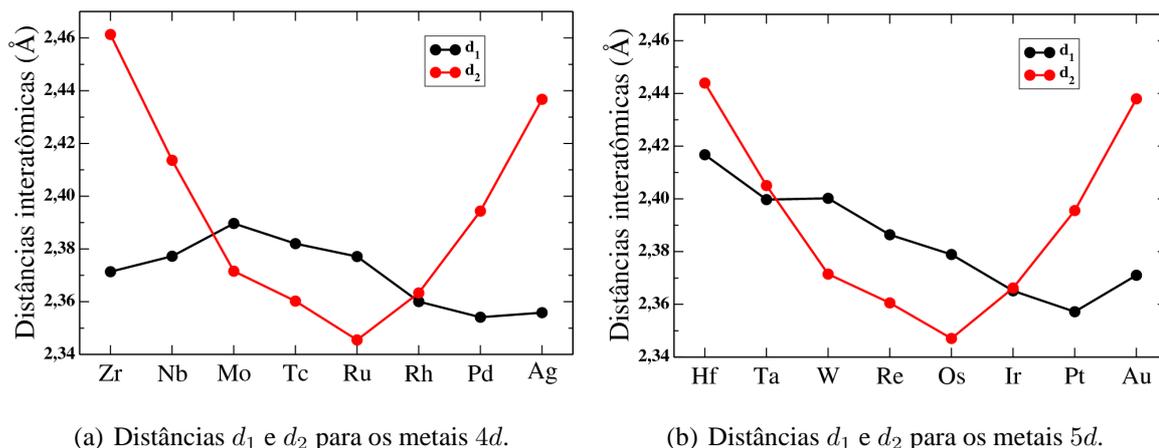


Figura 3.6 Distâncias entre os átomos de silício nos monômeros obtidas após a relaxação. Observamos que as distâncias d_2 apresentam um comportamento aproximadamente parabólico e variam mais rapidamente, se comparadas às distâncias d_1 , a medida que trocamos os metais do centro das estruturas.

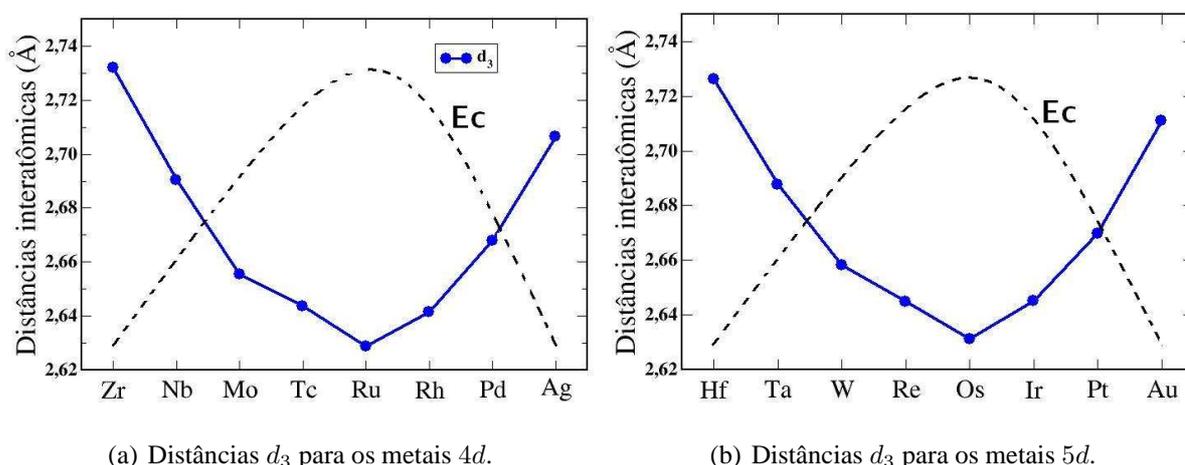


Figura 3.7 Distâncias $M - Si$ entre os átomos nos monômeros obtidas após a relaxação. A linha pontilhada indica o comportamento qualitativo esperado para a energia de coesão desse sistema. Os resultados obtidos para essas grandezas é similar ao observado para as distâncias atômicas e energia de coesão para o bulk desses metais.

uma molécula de hidrogênio (H_2), para a qual OL pode ser dada por:

$$OL = \frac{n_{bond} - n_{antibond}}{2} \quad (3.1)$$

com n_{bond} o número de elétrons nos estados ligantes e $n_{antibond}$ o número de elétrons nos estados anti-ligantes.

Se pensarmos inicialmente em uma molécula de H_2^+ , temos apenas um elétron que ocupa

o estado molecular ligante (o de menor energia). Nesse caso temos $OL = \frac{1-0}{2} = \frac{1}{2}$. Para a molécula neutra, H_2 , temos um total de dois elétrons ocupando o estado ligante, e $OL = \frac{2-0}{2} = 1$. Quando começamos a acupar os estados anti-ligantes, o que acontece quando consideramos, por exemplo, uma molécula de hidrogênio com um elétron adicional como H_2^- , temos $OL = \frac{2-1}{2} = \frac{1}{2}$. E como um último exemplo, ocupamos totalmente os dois possíveis estados para essa molécula tomando, H_2^{2-} , para a qual chegamos a $OL = \frac{2-2}{2} = 0$. A variação de OL com o número de elétrons para uma molécula de H_2 pode ser vista no gráfico da figura 3.9.

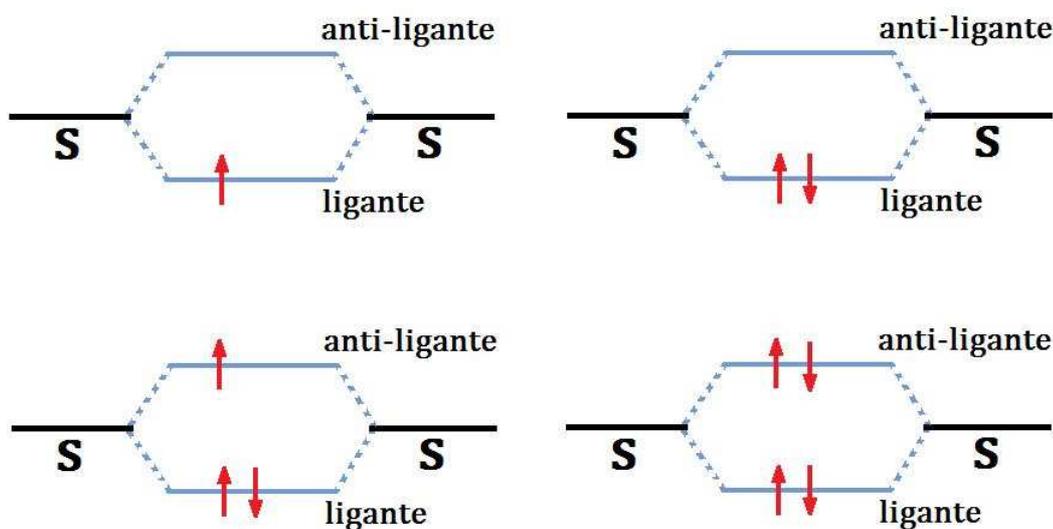


Figura 3.8 Estados ligantes e anti-ligantes com ocupações de 1, 2, 3 e 4 elétrons. Os níveis indicados por S representam estados de átomos de hidrogênio isolados.

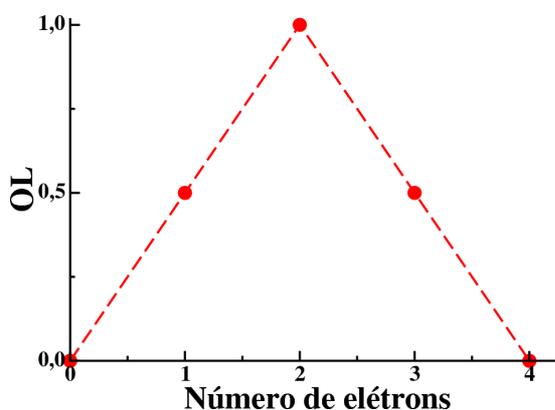


Figura 3.9 Ordem de Ligação para a molécula de H_2 em função do número de elétrons na molécula.

Dada pela eq. 3.1, essa grandeza pode determinar a estabilidade de uma ligação: quanto maior o valor (positivo) de OL , mais forte essa ligação e menor a distância entre os átomos. No

nosso exemplo, vemos que a molécula de H_2 neutra, que possui o maior valor de OL , é portanto a mais estável e apresenta a menor distância entre os átomos de hidrogênio.

No caso dos aglomerados, as distâncias $M - Si$ são determinadas principalmente pelo nível de preenchimento da camada d dos metais. Esperamos então um valor máximo para OL , e portanto mínimo para d_3 , para os metais localizados aproximadamente no meio das séries, cujas camadas d são semi-preenchidas (no caso com 5 elétrons).

Notamos, assim, um comportamento muito similar entre os gráficos que representam as distâncias $M - Si$ (d_3) para as duas séries: para os metais do início das séries, cujos estados d estão quase desocupados (preenchidos com apenas 2 elétrons), temos os maiores valores para d_3 . À medida que ocupamos os estados que formam a parte ligante das ligações $M - Si$ no aglomerado, d_3 vai diminuindo até alcançar seu valor mínimo aproximadamente no meio das séries, quando os estados d se encontram parcialmente ocupados. A partir daí, o preenchimento da camada d começa a ser feito nos estados anti-ligantes, e d_3 volta a assumir valores maiores, com um 2º máximo no final das séries.

Os valores mínimos de d_3 não ocorrem exatamente nos metais com cinco elétrons na camada d (no caso Mo e Re) devido aos orbitais s que também são estados de valência juntamente com os estados d , e que influenciam nos valores da ordem de ligação desses metais com os átomos de silício.

Comentamos aqui um detalhe apresentado nos gráficos da figura 3.7. A curva em pontilhado representa o comportamento esperado da energia de coesão (E_c) desses aglomerados. Devido a detalhes técnicos nos cálculos não computamos esses valores, o que pretendemos fazer na continuação desse trabalho, mas esse resultado esperado, introduzido aqui, pode ser explicado interpretando o comportamento das distâncias $M - Si$ para cada um dos metais de transição. A E_c para esse sistema pode ser interpretada como o ganho em energia obtido ao unir os 12 átomos de Si inicialmente isolados e o metal de transição em questão para formar os aglomerados. Assim, quanto maior o valor, em módulo, de E_c , maior o ganho em energia pelo sistema e maior sua estabilidade. Isso implica em menores distâncias de ligação, que é o que observamos na região central das séries $4d$ e $5d$. A medida que nos aproximamos das extremidades das séries, a distância $M - Si$ aumenta, e pelos mesmos argumentos, esperamos que E_c tenha valores mais baixos.

Um comportamento muito semelhante ao observado para as distâncias d_3 e para E_c ao longo das séries é observado[4] também para o bulk dos metais de transição considerados aqui (como pode ser visto na figura 3.10), o que confirma mais uma vez a maior dependência das características dos sistemas com o preenchimento das camadas d desses metais.

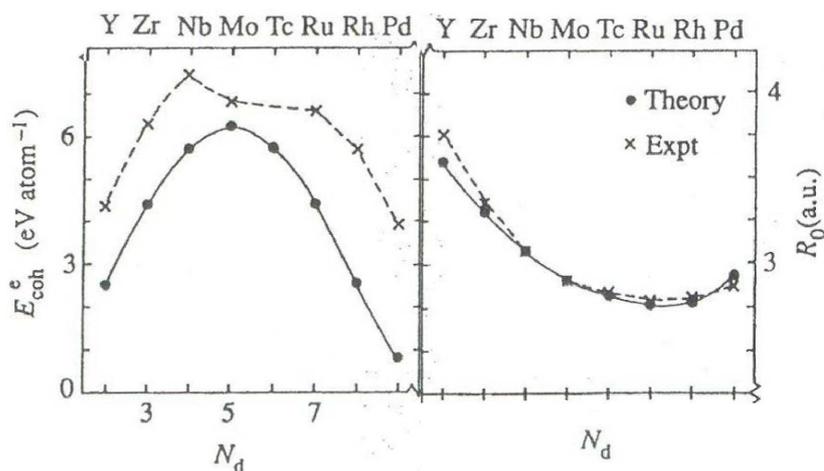


Figura 3.10 Comportamento teórico (linha contínua) e experimental (linha tracejada) da energia de coesão E_c e distâncias interatômicas para o bulk dos metais de transição 4d. Retirada da Ref.[4].

Um aspecto que abordamos foi a possibilidade da existência de outras posições de equilíbrio metaestável para o metal ao longo do eixo central dos aglomerados. Para isso, causamos dois diferentes deslocamentos em cada um dos metais ao longo do eixo z e também nos átomos de silício que formam a ‘tampa’ superior do prisma. Deixamos essas estruturas iniciais, denominadas $PH - I$, $PH - II$ e $PH - III$, como podem ser vistas na figura 3.11, relaxarem até que os átomos alcançassem as posições de menor energia.

Vimos então que todas as estruturas, independente do metal considerado, voltaram para a forma da estrutura regular, com o metal no centro do prisma hexagonal.

Uma análise das energias finais dos monômeros confirma a estrutura regular como estável para todas as espécies de metais de transição. A relação dessas energias, que pode ser vista na tabela 3.2, mostra que as três estruturas finais são equivalentes para cada um dos metais, por apresentarem variações nas energias menores que 1meV por átomo.

A energia para a estrutura *Aglomerado - I*, mostrada na figura 3.3(a), também foi calculada para todos os metais aqui estudados. As distâncias metal-silício para esse caso estão em torno de 2.7 Å. Os resultados mostraram que essas estruturas apresentam menor energia para *Zr*, *Nb*,

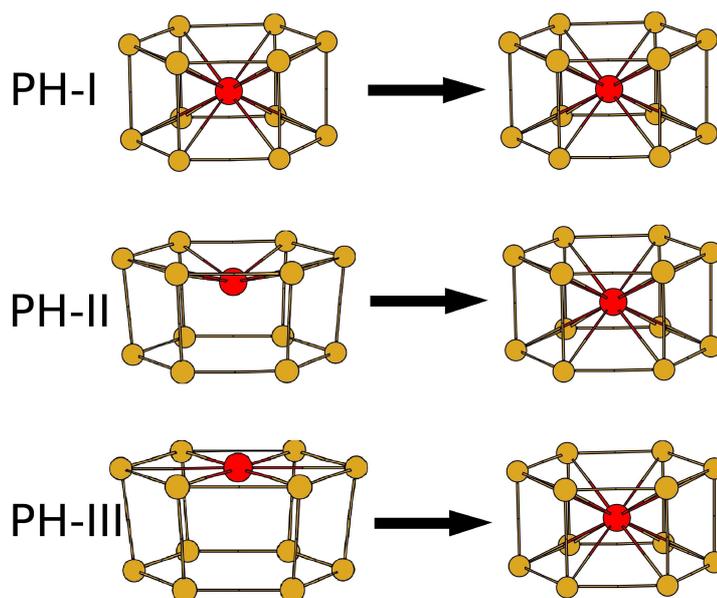


Figura 3.11 Monômeros em suas estruturas iniciais e após a relaxação.

Rh, *Pd*, *Hf*, *Ir*, *Pt*, *Au*, se comparada aos valores obtidos para os prismas regulares, como pode ser visto na tabela 3.2. Observamos assim uma tendência de menor energia para esse tipo de aglomerado que contém metais dos extremos das séries. Em trabalhos futuros, investigaremos através de cálculos quantitativos da ordem de ligação, essa dependência da estabilidade relativa às duas estruturas (*PH* e *Aglomerado – I*) com o preenchimento da camada *d*.

Realizamos também cálculos com algumas estruturas amorfas, obtidas por um deslocamento aleatório dos átomos de *Si* em torno dos metais de transição, como podem ser vistas na figura 3.12. As energias finais da maior parte dessas estruturas apresentou valores maiores em aproximadamente 1 eV que os das estruturas regulares, fato que pode reforçar a ideia de considerá-las estáveis. Exceções foram encontradas para as estruturas formadas pelo primeiro e pelo último metal das duas séries: *Zr* e *Hf*, para os quais as duas estruturas amorfas apresentaram energia mais baixa que o aglomerado regular, e *Ag* e *Au*, onde observamos uma estrutura amorfa com energia mais alta e uma com energia mais baixa que a estrutura regular.

Estrutura inicial	Energia (eV) - Elementos 4d e 5d							
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
<i>PH – I</i>	-56.06	-58.60	-59.81	-59.71	-58.85	-56.85	-53.75	-48.80
<i>PH – II</i>	-56.07	-58.62	-59.79	-59.67	-58.82	-56.82	-53.74	-48.80
<i>PH – III</i>	-56.06	-58.62	-59.80	-59.69	-58.84	-56.84	-53.75	-48.81
<i>Aglomerado – I</i>	-56.63	-57.74	-58.31	-58.58	-58.42	-56.89	-53.98	-48.52
<i>Amorfa – I</i>	-56.99	-58.12	-58.87	-58.69	-58.31	-55.83	-52.70	-47.75
<i>Amorfa – II</i>	-57.22	-57.45	-58.49	-57.87	-57.24	-55.35	-52.29	-49.29
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
<i>PH – I</i>	-57.81	-60.46	-61.84	-61.47	-60.33	-58.00	-54.49	-49.29
<i>PH – II</i>	-57.82	-60.47	-61.83	-61.46	-60.31	-57.99	-54.49	-49.30
<i>PH – III</i>	-57.81	-60.48	-61.84	-61.47	-60.33	-58.00	-54.49	-49.30
<i>Aglomerado – I</i>	-58.14	-59.04	-60.25	-60.42	-60.05	-58.24	-54.99	-49.38
<i>Amorfa – I</i>	-58.59	-59.91	-60.74	-60.55	-59.99	-57.12	-53.47	-48.278
<i>Amorfa – III</i>	-58.20	-59.04	-59.58	-59.14	-58.17	-56.12	-53.46	-49.64

Tabela 3.2 Energias finais dos monômeros 4d e 5d para as estruturas regulares, *Amorfa – I* e *Amorfa – II*.

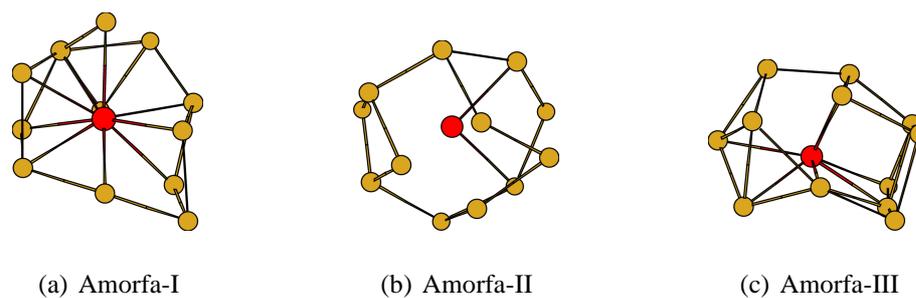


Figura 3.12 Estruturas amorfas obtidas pelo deslocamento aleatório dos átomos de Si em torno dos metais de transição.

3.3 Dímeros

A estabilidade dos aglomerados simétricos incentiva o estudo da possível construção de estruturas maiores a partir dessas unidades fundamentais. A formação de dímeros seria, portanto, o primeiro passo na síntese de nanoestruturas maiores, como nanofios. Tratamos nesta seção,

a energética e as propriedades estruturais e eletrônicas de dois diferentes dímeros formados a partir dos monômeros estudados na seção anterior.

Propomos duas estruturas iniciais com estequiometrias diferentes, como podem ser vistas na figura 3.13:

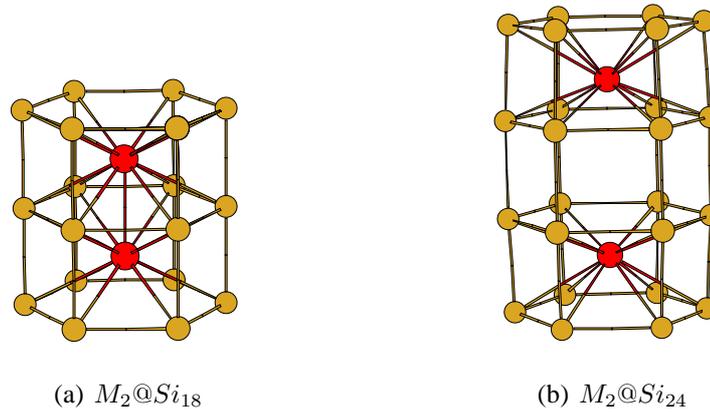


Figura 3.13 Dímeros

Novamente, as estruturas foram consideradas em um sistema de referência no qual as faces dos prismas hexagonais coincidem com o plano xy . As distâncias $M - M$ são, inicialmente, 2,39 Å para os dímeros do tipo $M_2@Si_{18}$ e 4,78 Å para aqueles do tipo $M_2@Si_{24}$. Já as distâncias $Si - Si$ para qualquer um dos dímeros eram de 2,39 Å. Após sua relaxação, vimos que os dois tipos apresentaram estabilidade. As estruturas finais sofreram apenas pequenas variações nas posições de seus átomos, mantendo o aspecto simétrico entre os átomos de silício em torno dos metálicos.

Os valores das energias finais para cada uma das estruturas e tipos de metais de transição podem ser vistos na tabela 3.3.

A partir dos valores de energia total obtidos para os aglomerados tipo $M_2@Si_{24}$, podemos definir a energia de ligação E_{lig}^{dim} desses dímeros em relação aos monômeros isolados:

$$E_{lig}^{dim} = 2 \times E_{mon} - E_{dim}. \quad (3.2)$$

Assim, essa grandeza determina o ganho em energia sofrido pelo sistema ao se formar os dímeros do tipo $M_2@Si_{24}$ pela ligação de dois monômeros do tipo $M@Si_{12}$. Dessa definição, vemos que se $E_{lig}^{dim} > 0$, a energia total de um sistema de dois monômeros não ligados é maior

Estrutura inicial	Energia (eV)							
	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
$M_2@Si_{18}$	-90.61	-94.89	-96.70	-94.81	-91.45	-87.88	-82.97	-74.45
$M_2@Si_{24}$	-116.23	-120.74	-120.60	-120.54	-121.15	-116.01	-111.45	-102.49
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
$M_2@Si_{18}$	-94.08	-98.40	-100.54	-98.68	-94.47	-89.52	-84.13	-75.07 eV
$M_2@Si_{24}$	-119.78	-123.23	-124.12	-123.83	-124.21	-118.17	-112.88	-103.63 eV

Tabela 3.3 Energias para os dímeros com metais 4d e 5d

que o caso em que eles estão ligados para formar o dímero, indicando então um favorecimento da formação desse tipo de estrutura. Os valores de E_{lig}^{dim} para os dímeros formados por cada um dos metais de transição podem ser vistos nos gráficos da figura 3.14, e mostram que obtivemos valores positivos para todos os casos, indicando que uma possível estabilidade pode ser alcançada na formação desses dímeros.

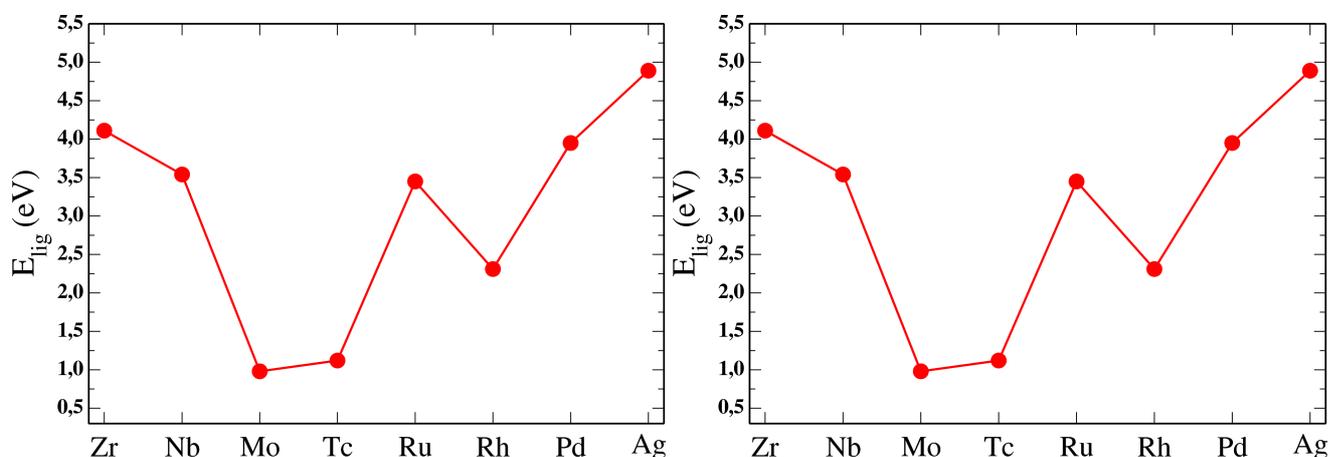


Figura 3.14 Energia de ligação para os dímeros. Observamos, para todos os metais, valores positivos de E_{lig}^{dim} , indicando que a formação de tais estruturas seria possivelmente mais favorável do que se considerarmos monômeros isolados.

Para tratar relações de estabilidade entre os dois tipos de dímeros, é razoável considerar o experimento realizado no artigo original. Consideramos o gás silano SiH_4 , utilizado nesse trabalho na síntese dos clusters. Podendo ser tratado como nossa fonte de átomos de silício, o SiH_4 em contato com vapor de cada um dos metais de transição, poderia a princípio produzir

reações que originariam os dímeros.

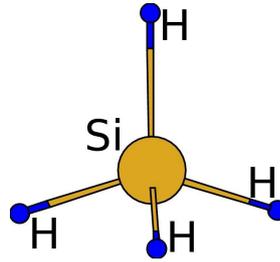
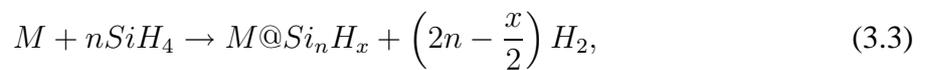


Figura 3.15 Molécula de Silano - O SiH_4 possui a estrutura de um tetraedro, com um átomo de Si no centro e átomos de H localizados em cada uma das pontas.

É importante lembrar que, dos clusters sintetizados na Ref.[2], foram encontrados aglomerados dos tipos MSi_n^+ e $MSi_nH_x^+$, sendo que, para $M = W$, aproximadamente 70% do produto final era formado pelos aglomerados que não apresentavam átomos de hidrogênio, ou seja, por WSi_n , quando $n = 12$. Baseado nesse resultado experimental, é razoável considerar que os átomos de H que não participaram das ligações nos clusters, formaram gás hidrogênio como parte do produto final. Podemos pensar, então, que no experimento ocorre uma reação do tipo:



onde o gás do metal de transição reage com o silano dando origem aos aglomerados $M@Si_nH_x$ e gás hidrogênio.

Se levamos em consideração somente a energética do SiH_4 , que é a fonte de átomos de silício nesse experimento, supomos uma reação onde esse gás é dissociado em átomos de Si e gás hidrogênio:



Ressaltamos que essa não é uma reação real, que possa ocorrer espontaneamente, devido à estabilidade do gás silano. Para observarmos tal comportamento, certamente devemos ter algum elemento catalizador no sistema que force essa dissociação do SiH_4 , e, nesse caso, acreditamos que esse elemento sejam os átomos metálicos.

A partir daí, estabelecemos como referência as energias do Si e do H no SiH_4 e no H_2 :

$$E_{Tot}^{SiH_4} = \mu_{Si} + 4\mu_H \quad (3.5)$$

$$E_{Tot}^{H_2} = 2\mu_H \quad (3.6)$$

onde:

- $E_{Tot}^{SiH_4}$ e $E_{Tot}^{H_2}$ são as energias totais das moléculas de gás silano e hidrogênio;
- μ_H e μ_{Si} são, respectivamente, os potenciais químicos do hidrogênio e do silício.

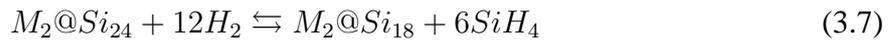
Em nossos cálculos, obtivemos os seguintes valores para essas grandezas:

$$E_{Tot}^{SiH_4} = - 18.284 \text{ eV} \quad \text{e} \quad E_{Tot}^{H_2} = - 6.679 \text{ eV},$$

e por meio das equações 3.5 e 3.6 chegamos a :

$$\mu_H = - 3.339 \text{ eV} \quad \text{e} \quad \mu_{Si} = - 4.927 \text{ eV}.$$

Supomos agora uma reação onde dímeros do tipo $M_2@Si_{24}$ reagem com gás hidrogênio dando origem a dímeros do tipo $M_2@Si_{18}$ e moléculas de gás silano:



e considerando a eq. 3.4, podemos tratar uma reação envolvendo apenas o metal em questão e átomos de Si ,



Uma vez estabelecido o potencial químico, μ_{Si} , para o átomo de silício, podemos tratar relações de estabilidade entre os dois dímeros por meio da diferença entre as energias de formação E_f de cada um deles. Assim, temos:

$$E_f^{M_2@Si_N} = E_{Total}^{M_2@Si_N} - N\mu_{Si} - 2\mu_M \quad (3.9)$$

tal que:

$$\begin{aligned}
\Delta E_f &= E_f(M_2@Si_{18}) - E_f(M_2@Si_{24}) \\
&= [E_{Total}^{M_2@Si_{18}} - 18\mu_{Si} - 2\mu_M] - [E_{Total}^{M_2@Si_{24}} - 24\mu_{Si} - 2\mu_M] \\
&= E_{Total}^{M_2@Si_{18}} - E_{Total}^{M_2@Si_{24}} + 6\mu_{Si}
\end{aligned}$$

Vemos assim que se $\Delta E_f > 0$ o dímero do tipo $M_2@Si_{24}$ é mais favorável, caso contrário, se $\Delta E_f < 0$, temos o dímero do tipo $M_2@Si_{18}$ aquele com maior estabilidade.

Os gráficos na figura 3.16 mostram o comportamento de ΔE_f para os dímeros formados por cada um dos metais das séries 4d e 5d.

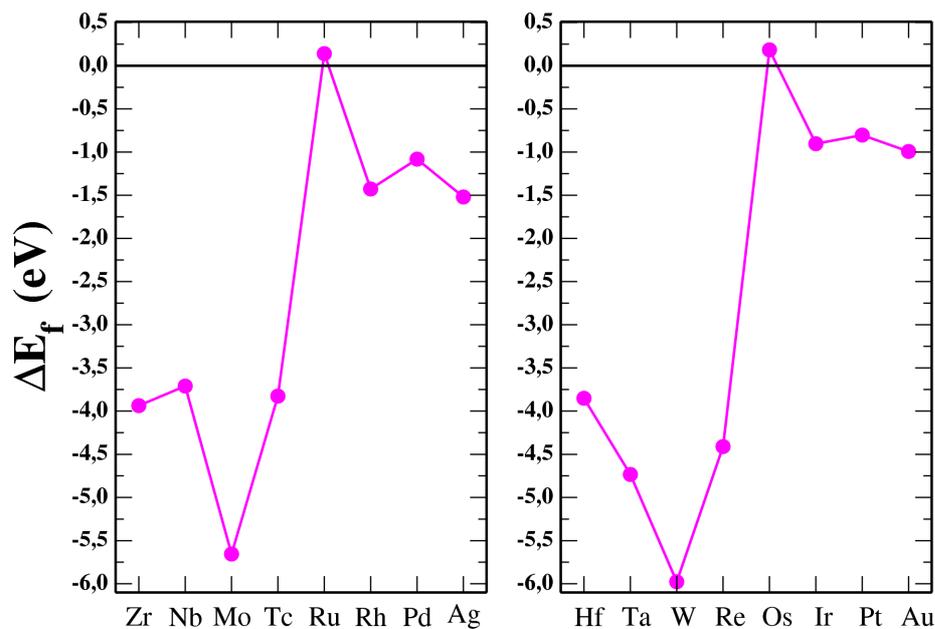


Figura 3.16 ΔE_f para os dímeros com metais 4d e 5d. Para os dímeros com Ru e Os temos $\Delta E_f > 0$, indicando que somente para esses elementos $M_2@Si_{24}$ é o dímero mais estável.

Com estes resultados, concluímos que o dímero $M_2@Si_{18}$ é mais estável para quase todos os metais das duas séries, sendo exceções o Ru, na série 4d e o Os na série 5d, para os quais, mesmo que por uma diferença pequena (≈ 0.15 eV para o Ru e 0.18 eV para o Os) o dímero $M_2@Si_{24}$ é energeticamente mais favorável.

Destacamos um detalhe importante observado durante os cálculos: o valor obtido acima para o potencial químico do silício, μ_{Si} , de - 4.927 eV, é muito próximo ao calculado para o

bulk (cerca de - 4.8 eV). Isso indica que utilizar um bulk de Si como fonte desses átomos levaria aos mesmos resultados obtidos com a utilização do SiH_4 .

Nas próximas seções trataremos nanofios formados pelos monômeros tratados no início do capítulo e pelos dímeros do tipo $M_2@Si_{24}$ como unidade fundamental, que foi a ideia inicial do trabalho.

Os dímeros $M_2@Si_{18}$, mostrados aqui como mais estáveis, foram sugeridos em um estágio mais avançado do trabalho, e serão utilizados como unidades para a geração de nanofios em estudos futuros. É importante ressaltar que no artigo experimental citado, também são relatados aglomerados do tipo $W_2Si_nH^+$, com $n = 17$ e 18 , obtidos quando íons diatômicos do tipo W_2^+ reagiram com as moléculas de SiH_4 . Vemos que eles apresentam estequiometria próxima (exceto pelos átomos de H), daqueles sugeridos aqui.

3.4 Nanofios

3.4.1 Fios formados a partir de monômeros

Nesta seção tratamos os fios formados a partir de um encadeamento de monômeros do tipo mostrado na figura 3.17, os quais denominaremos estruturas de *período simples*. Assim como no caso dos monômeros isolados, a célula unitária foi novamente considerada em um sistema de referência de maneira que o metal permanecesse na origem, com os planos hexagonais paralelos ao plano xy . Os vetores da rede nas direções x e y foram tomados com o valor de 14 \AA , escolhido de modo que ele fosse grande o suficiente para que não houvesse interações entre estruturas vizinhas, sendo, porém, o menor possível de maneira a minimizar a região de vácuo entre as estruturas, com o intuito de reduzir o tempo computacional de cálculo. Para a construção dos fios, tomamos então o parâmetro de rede na direção z , o qual denotaremos por a , com valores pequenos o suficiente para que essas unidades ‘enxergassem’ as unidades vizinhas nessa direção, de maneira a produzir resultados coerentes com uma estrutura unidimensional.

Novamente investigamos fios formados pelo encapsulamento de cada um dos metais de transição das séries $4d$ e $5d$.

A fim de encontrar o parâmetro de rede que minimizasse a energia desses fios, fizemos, em

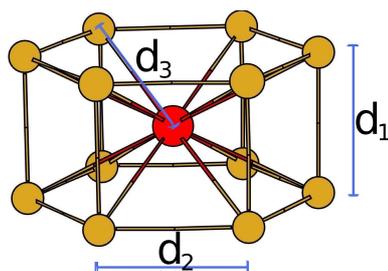


Figura 3.17 Prisma hexagonal utilizado como célula unitária dos fios.

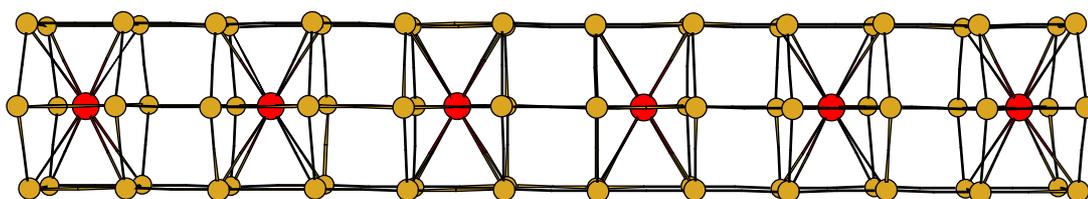


Figura 3.18 Estrutura inicial dos fios. O parâmetro de rede a determina a distância entre metais em células unitárias adjacentes.

um primeiro momento, cálculos onde os vetores da rede permaneciam fixos (sem alterações em seus módulos ou nos ângulos entre eles), enquanto as coordenadas atômicas podiam variar livremente até alcançar uma configuração de mínima energia. Variamos a entre 4 e 6 Å, em intervalos de 0.1 Å.

Para quase todos os metais encontramos apenas um mínimo de energia, todos localizados em torno de 4.7 Å. Casos especiais foram o *Zr* e o *W*, que apresentaram dois mínimos: um global, para $a \approx 4.7$ e 4.9 Å, e um local, para $a \approx 5.7$ e 5.6 Å respectivamente. Os resultados para o *W* podem ser vistos na figura 3.19, que mostra os valores de energia para os fios com parâmetro de rede variando entre 4.4 e 5.8 Å.

A partir dos mínimos encontrados, procuramos confirmar se os fios contendo cada um dos metais, assim como os próprios *Zr* e *W*, teriam apenas uma ou mais estruturas estáveis para diferentes parâmetros de rede. Consideramos assim duas estruturas iniciais para os fios (como na figura 3.18), diferindo apenas pelos valores de a . Deixamos, então, o sistema relaxar por completo, permitindo que os vetores da rede alterassem seus módulos e ângulos entre si, e que as coordenadas atômicas variassem livremente.

Observamos basicamente três tipos de estruturas finais: na primeira delas, que denotaremos por *regular*, a forma geral da estrutura inicial não foi muito alterada; os fios permaneceram

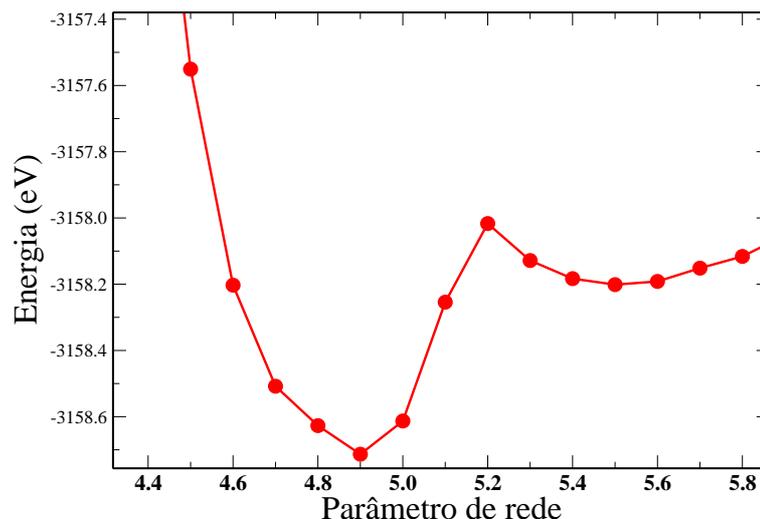


Figura 3.19 Energia em função do parâmetro de rede para fios formados por monômeros do tipo $W@Si_{12}$ como unidade fundamental.

com aparência simétrica, com algumas variações nas distâncias entre os átomos. Uma segunda classe, com duas estruturas distintas, apresentou variação apreciável em sua forma estrutural: os átomos de Si se organizaram de maneira a formar uma espécie de zigzag em torno dos átomos metálicos, que permaneceram alinhados na direção z . Essas estruturas serão denotadas por *ZZPS* (zigzag de período simples). As principais características desses dois tipos de fios serão tratadas nas seções a seguir.

3.4.1.1 Fios com estrutura tipo *ZZPS*

As estruturas do tipo *ZZPS*, foram obtidas somente para os três primeiros elementos de cada série: Zr , Nb , Mo e Hf , Ta , W . Essas estruturas diferem pela natureza das distorções sofridas pelos átomos de Si da célula unitária, sendo classificadas de acordo com o tipo de distorção, e denominadas *ZZPS1* e *ZZPS2*.

Na distorção tipo *ZZPS1*, representada na figura 3.20, todos os átomos de Si se deslocam ao longo da direção de uma linha imaginária passando pelos átomos representados em vermelho que pertencem a um mesmo hexágono. Observamos que esse movimento dos átomos que formam os hexágonos superior e inferior ocorre em sentidos opostos. Já na distorção *ZZPS2*, os seis átomos azuis, três do hexágono superior e três do inferior, representados na figura 3.21, sofrem um tipo de rotação em torno do eixo perpendicular a esse hexágono, no sentido horá-

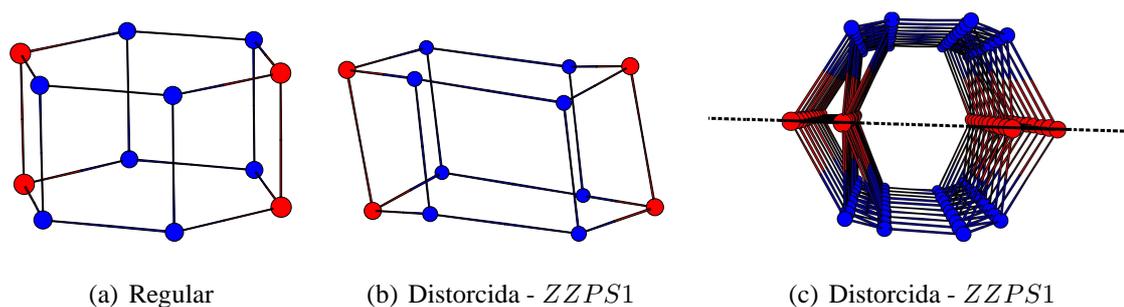


Figura 3.20 Disposição inicial dos átomos de Si e forma distorcida obtida após a relaxação que denotaremos ZZPS1.

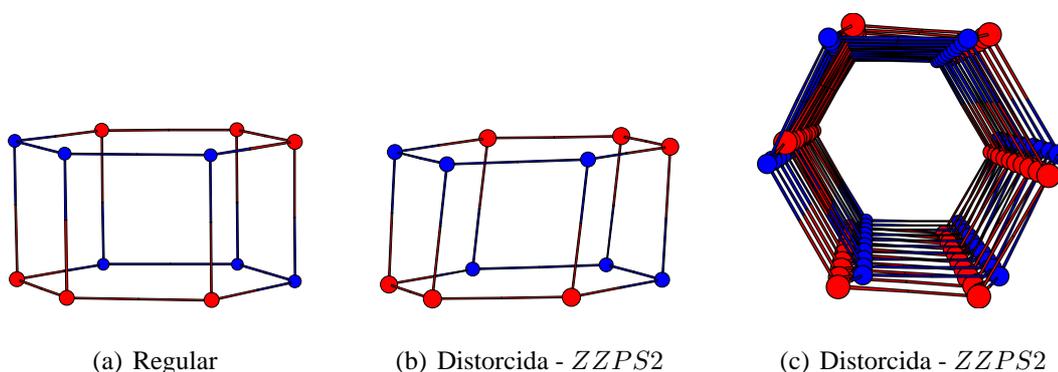


Figura 3.21 Disposição inicial dos átomos de Si e forma distorcida obtida após a relaxação que denotaremos ZZPS2.

rio. Ao mesmo tempo, os átomos em vermelho fazem o mesmo movimento, porém em sentido oposto.

Os fios que continham Zr e Hf apresentaram estruturas finais apenas do tipo ZZPS1. No caso do Zr , observamos que as duas estruturas iniciais relaxaram para essa mesma estrutura final, enquanto que, para o Hf , a estrutura ZZPS1 foi obtida pela relaxação de uma das estruturas iniciais, sendo que a outra resultou em uma estrutura do tipo regular, que será melhor detalhada na próxima seção.

Para os fios com Mo e W , observamos apenas distorções do tipo ZZPS2, obtidas pela relaxação das estruturas iniciais com menor parâmetro de rede. Para os fios com maior parâmetro de rede inicial, os cálculos não alcançaram um mínimo de energia que fornecesse uma estrutura onde os monômeros se ligassem. Esse comportamento pode ser comprovado se compararmos as energias dos monômeros isolados formados por esses elementos com aquelas da célula unitária dos fios. Vemos que essas diferenças são muito pequenas (cerca de 0.2 eV para os dois

metais), o que não configura um valor significativo para uma ligação.

Por fim, os fios com *Nb* e *Ta* apresentaram os dois tipos de zigzag, um para cada parâmetro de rede inicial. Em relação ao parâmetro de rede final, observamos que a estrutura *ZZPS1* apresentou, para os dois metais, menor valor de *a* se comparado a esse parâmetro para os fios *ZZPS2*.

Veremos na próxima seção que os fios formados pelo encapsulamento dos demais metais apresentaram estruturas do tipo regular. Assim, esses resultados em conjunto, indicam, mais uma vez, a forte dependência do comportamento dos sistemas com o preenchimento da camada *d* dos metais, conforme comentamos em detalhes mais adiante.

Os principais parâmetros que definem essas estruturas são a constante de rede *a*, que determina a distância *M – M*, e os ângulos α e β para *ZZPS1*, e θ para *ZZPS2*, que determinam se o zigzag é mais ou menos acentuado. Esses ângulos podem ser vistos nas figuras 3.22 e 3.23, e um resumo dos resultados na tabela 3.4.

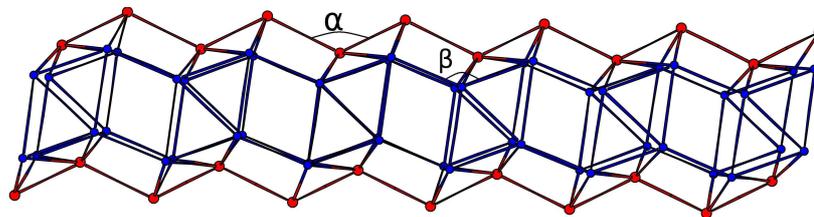


Figura 3.22 Ângulos α e β que definem a distorção no fio *ZZPS1*.

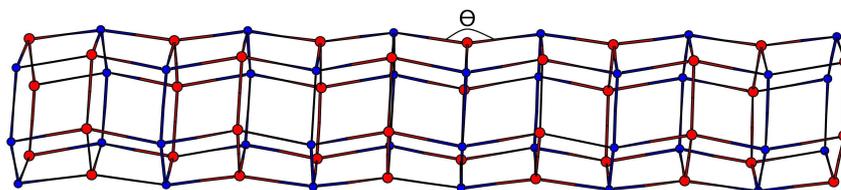


Figura 3.23 Ângulo θ que define a distorção no fio *ZZPS2*.

A energia de ligação (E_{lig}) desse sistema pode ser interpretada como uma grandeza que representa a magnitude da redução de sua energia quando o fio é formado a partir dos monômeros. Portanto, considerando E_{lig} como uma grandeza positiva, podemos tratá-la quantitativamente pela definição:

Metal	ZZPS1				ZZPS2		
	Energia (eV)	a (Å)	α	β	Energia (eV)	a (Å)	θ
Zr	-59.82	4.40	127°	136°	-	-	-
Nb	-61.12	4.73	119°	147°	-60.66	4.77	160°
Mo	-	-	-	-	-61.25	4.74	158°
Hf	-61.45	4.53	132°	141°	-	-	-
Ta	-62.86	4.76	122°	147°	-62.44	4.78	159°
W	-	-	-	-	-63.07	4.68	150°

Tabela 3.4 Principais parâmetros dos fios ZZPS: Energias totais (eV), parâmetros de rede a (Å) obtidos após a relaxação dos fios e ângulos α , β e θ que caracterizam as distorções.

$$E_{lig} = E_{mon} - E_{fio} \quad (3.10)$$

com E_{mon} a energia do monômero isolado e E_{fio} a energia de cada uma das unidades fundamentais do fio. Valores de E_{lig} para os fios tipo ZZPS são dadas na figura 3.24.

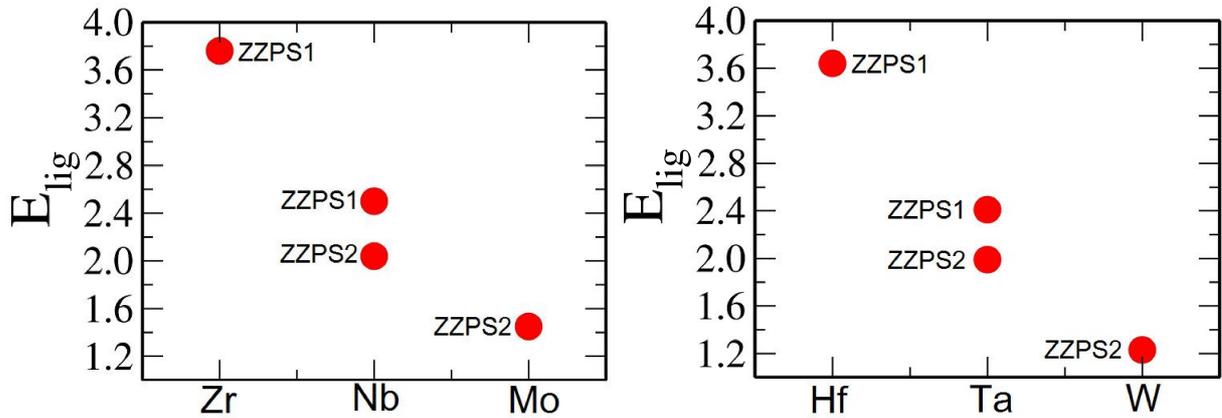


Figura 3.24 Energia de ligação para os fios com estrutura ZZPS.

Vemos que nos fios, a energia da célula unitária sofre uma redução se comparada ao monômero isolado em todos os casos (pois $E_{lig} > 0$ para qualquer metal). Isso indica que a formação desses sistemas unidimensionais é favorável, com forte tendência a estabilidade.

Fizemos então os cálculos das estruturas de banda, a fim de investigar propriedades eletrônicas desses fios. Pelas relações de dispersão, vimos que todos apresentam comportamento

metálico, não havendo abertura de gap associada às distorções. Nas estruturas de banda, o nível de Fermi foi definido em $E = 0$.

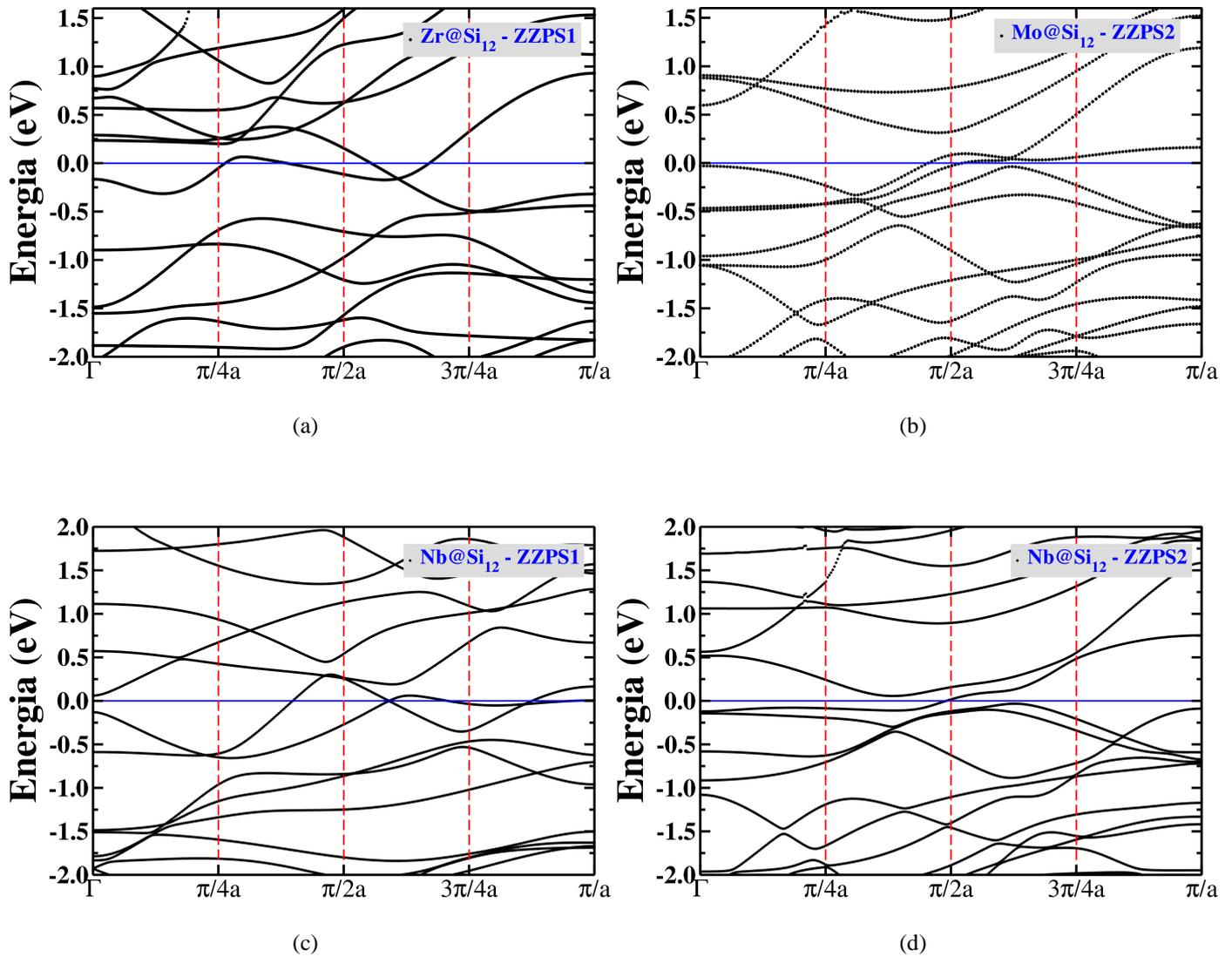


Figura 3.25 Relações de dispersão para os fios com estrutura ZZPS1 e ZZPS2 da série 4d.

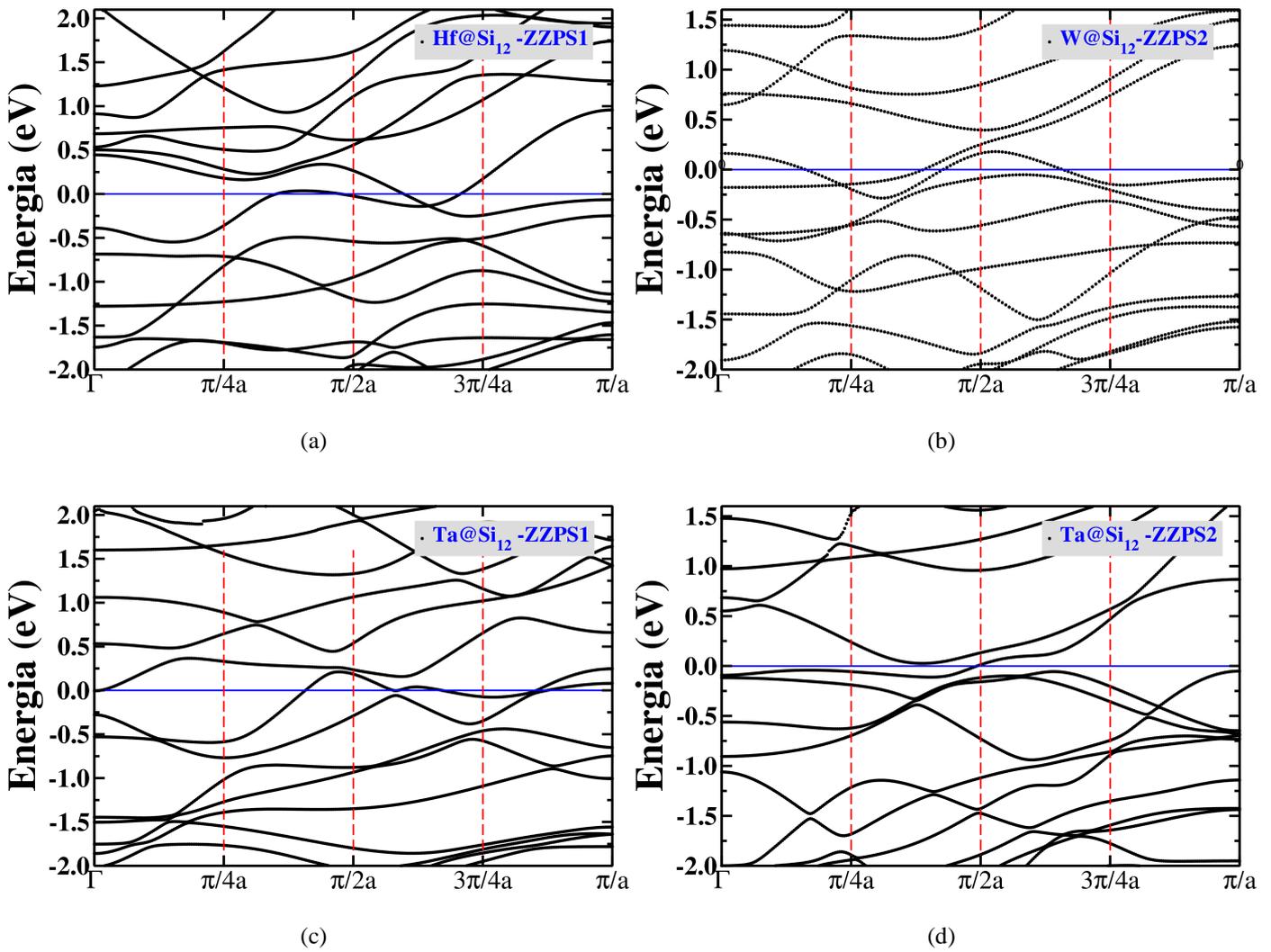


Figura 3.26 Relações de dispersão para os fios com estrutura ZZPS1 e ZZPS2 da série 5d.

3.4.1.2 Fios com estrutura tipo regular

Após a relaxação, as duas estruturas iniciais dos fios contendo os demais metais (*Tc*, *Ru*, *Rh*, *Pd*, *Ag*, *Re*, *Os*, *Ir*, *Pt*, *Au*), convergiram para uma mesma estrutura final, na qual a simetria inicial da unidade básica foi mantida. As principais alterações ocorreram no parâmetro de rede a , devido a variações nas distâncias $M - M$.

Um caso único foi observado para o *Hf*, que, além da estrutura ZZPS1 comentada na seção anterior, também apresentou uma estrutura final do tipo regular, devido a relaxação do fio com maior parâmetro de rede inicial.

Assim como no caso dos fios tipo ZZPS, as energias das unidades fundamentais dos fios regulares também sofreram redução (ou seja, $E_{lig} > 0$), indicando que, para esses metais, tam-

	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
Energia (eV)	-61.12	-60.51	-59.04	-56.40	-52.13	
Parâmetro de rede (Å)	4.77	4.79	4.83	4.86	4.92	
	Hf	Re	Os	Ir	Pt	Au
Energia (eV)	-60.72	-62.71	-61.87	-60.10	-57.07	-52.46
Parâmetro de rede (Å)	4.73	4.77	4.80	4.84	4.90	4.94

Tabela 3.5 Energia e parâmetro de rede para as estruturas relaxadas dos fios regulares.

bém seria favorável a formação desse tipo de estrutura. Tivemos reduções que variaram de 1.24 eV (*Re*) a 3.34 eV (*Ag*), como pode ser visto na figura 3.27. Podemos observar também que no caso do *Hf*, diferentemente dos casos do *Mo* e *W*, o fio regular apresentou um valor de E_{lig} suficiente (cerca de 2.92 eV) para se considerar que suas unidades fundamentais foram efetivamente ligadas, levando a formação do fio.

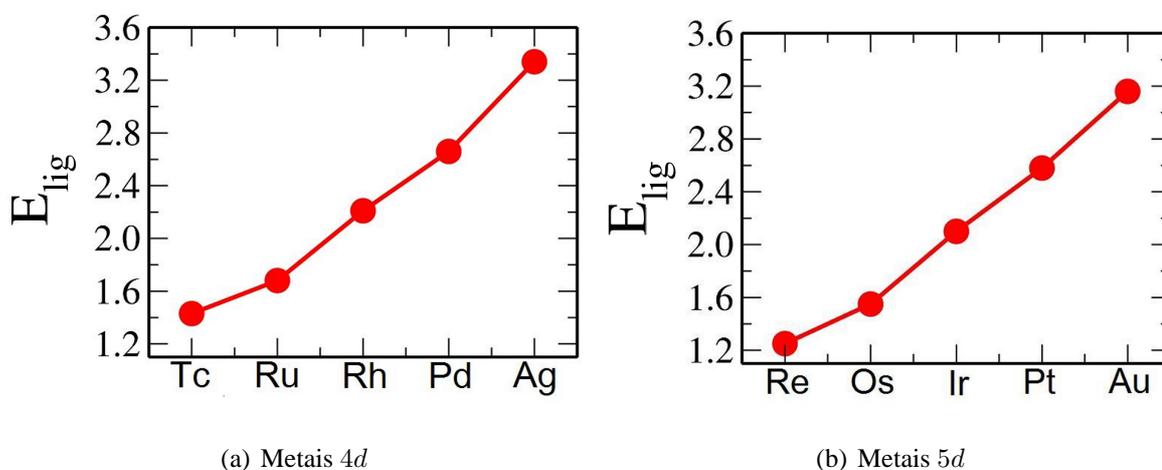


Figura 3.27 Energia de ligação para os fios com estrutura regular.

A tabela 3.5 mostra as energias finais da célula unitária de cada um dos fios e o parâmetro de rede após a relaxação.

Unindo os gráficos das energias de ligação dos dois tipos de fio, temos o comportamento dessa grandeza para as séries completas, como pode ser visto na figura 3.28.

Vemos que para os fios, a energia de ligação se comporta de maneira oposta ao esperado para a energia de coesão dos monômeros como comentado na seção 3.2: no meio das séries, menores valores de E_{lig} indicando menor ganho em energia pelos fios formados por esses metais. À

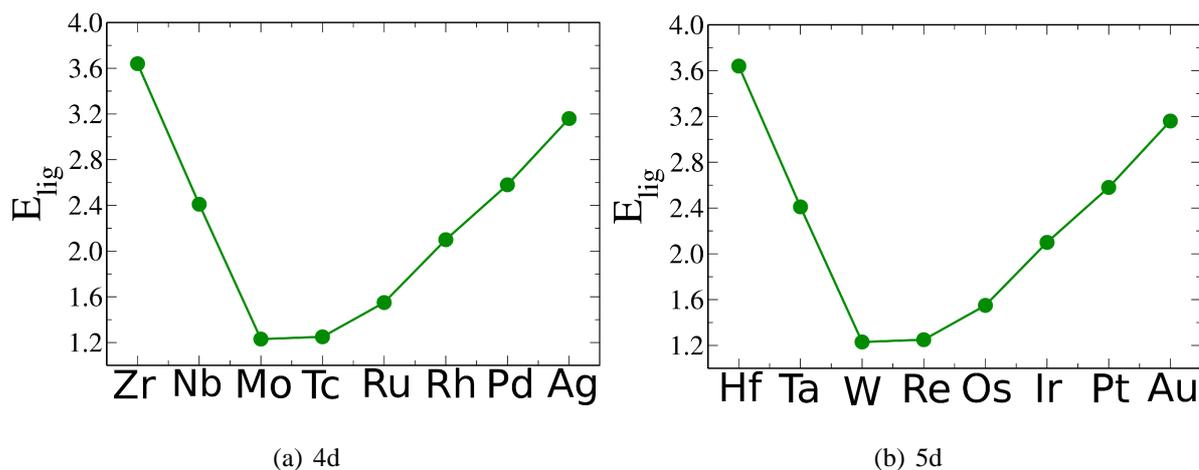


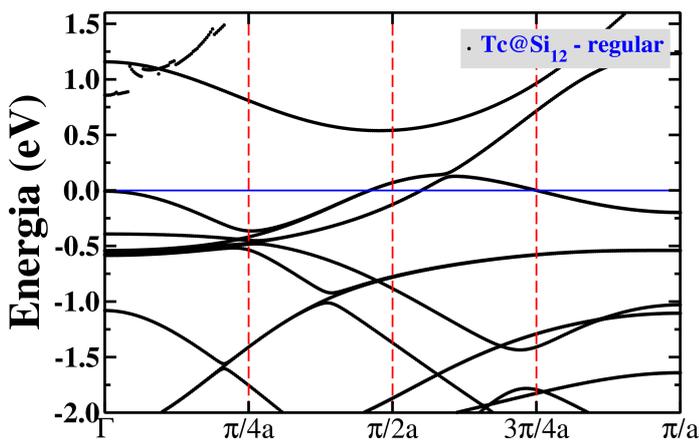
Figura 3.28 Energia de ligação da série completa para os fios contendo metais 4d e 5d.

medida que nos aproximamos das extremidades das séries, temos maior energia de ligação, indicando que esses fios seriam possivelmente mais estáveis.

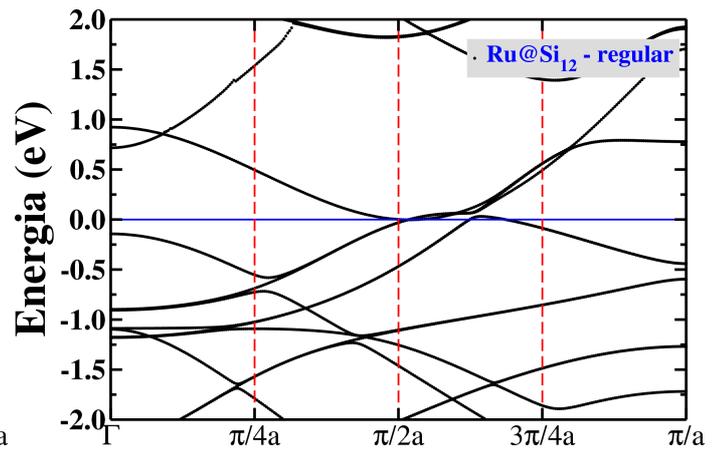
Esse resultado está de acordo com o encontrado para os monômeros. Lembrando que os aglomerados mais estáveis são os que se encontram na região central das séries, podemos dizer que essa estabilidade desfavorece a ligação dessas estruturas com outras², sendo assim menos favorável a formação dos fios com essas estruturas como unidade fundamental. Por outro lado, os aglomerados com os metais das extremidades das séries, se apresentaram com menor grau de estabilidade, e para esses casos, a formação de estruturas maiores a partir da ligação desses aglomerados, seria talvez mais favorável, explicando assim o maior ganho em energia obtido nos resultados para E_{lig} .

O próximo passo foi tratar propriedades eletrônicas desses fios. Pelo cálculo das estruturas de banda, obtivemos também um comportamento metálico para todas as estruturas, como pode ser visto pelos gráficos a seguir.

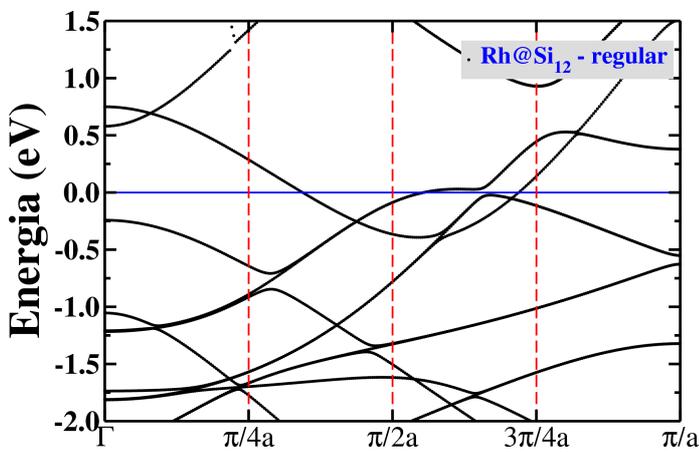
²Esse comportamento pode ser comparado por exemplo a sistemas que possuem o que chamamos de camadas fechadas, como é o caso dos gases nobres, que possuem camadas eletrônicas de valência completas (com o número máximo de elétrons), sendo portanto muito estáveis e, assim, não se ligam naturalmente a outros átomos.



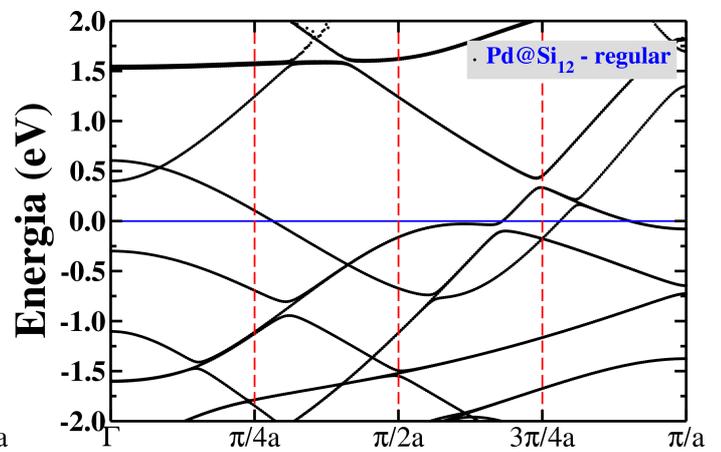
(a)



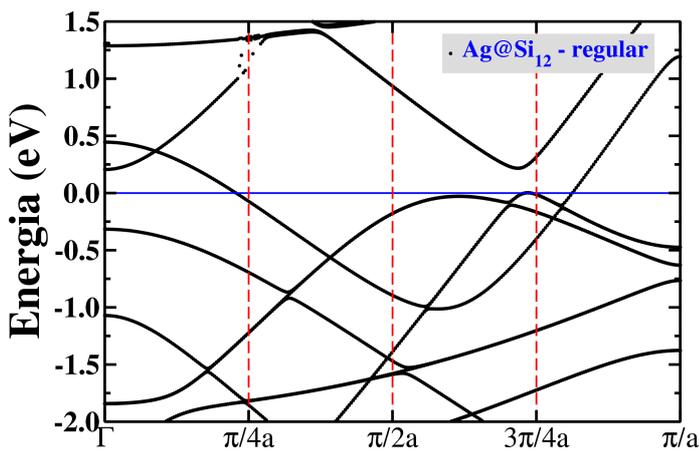
(b)



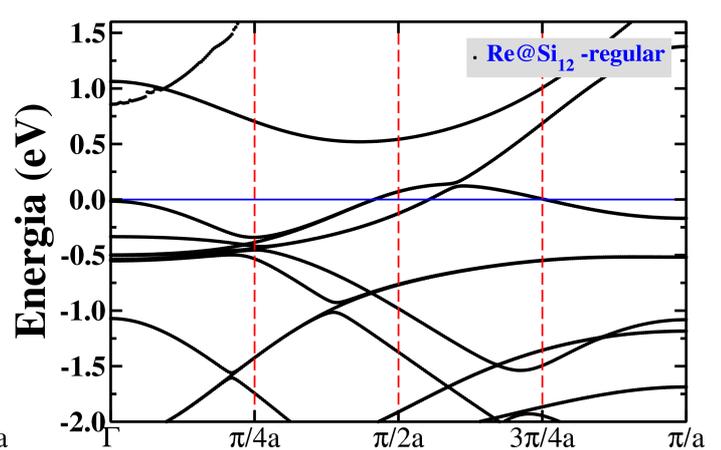
(c)



(d)



(e)



(f)

3.5 Fios com distorção de Peierls

A partir das estruturas de banda para os fios com período simples, apresentados na seção anterior, pensamos na possibilidade de alguns desses fios sofrerem a instabilidade de Peierls.

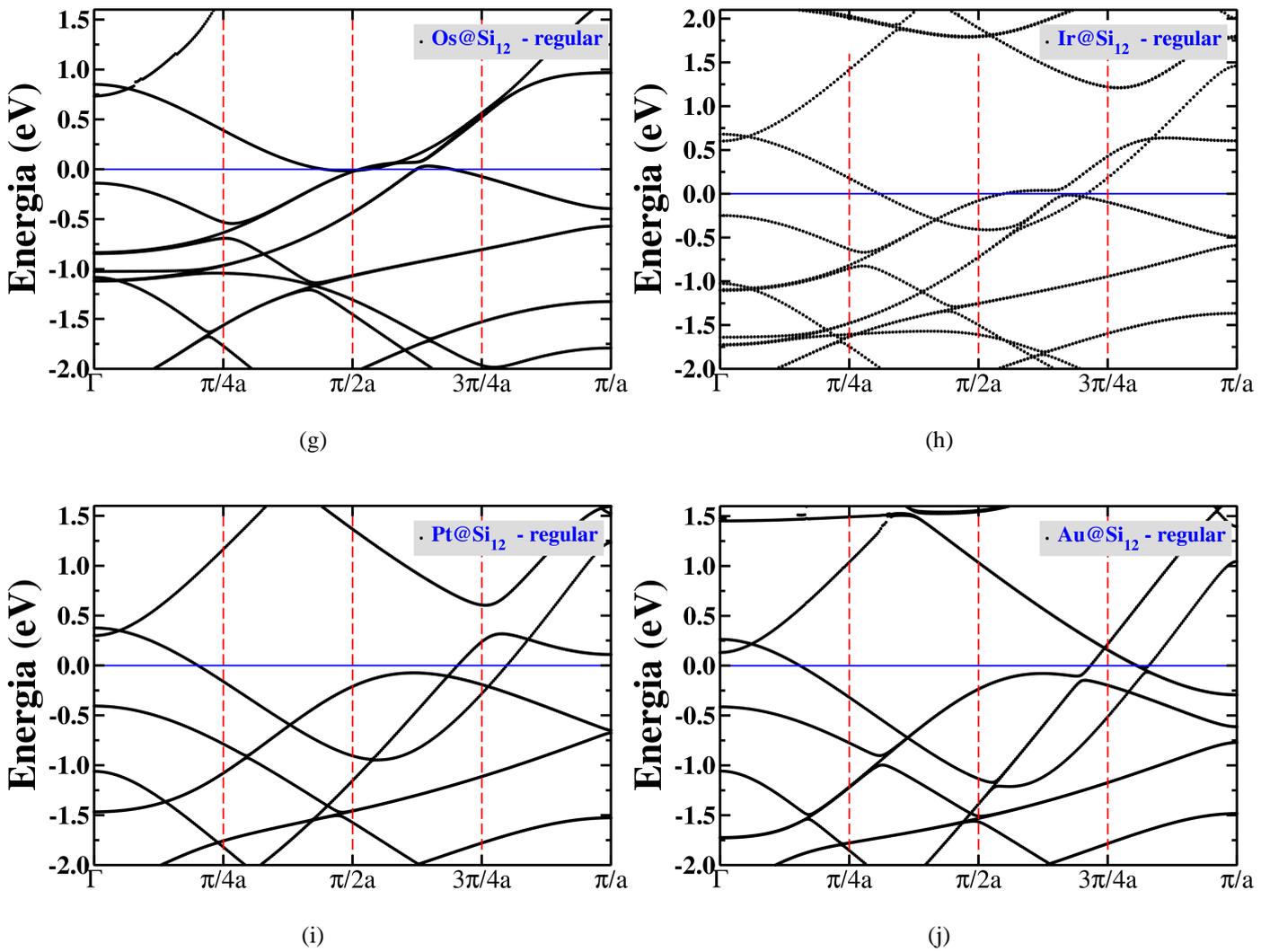


Figura 3.29 Relações de dispersão para os fios com estrutura regular contendo os metais das séries 4d (a-e) e 5d (f-j). Observamos que em todos os casos as bandas cruzam o nível de Fermi, indicando comportamento metálico para todos os fios.

Como vimos no capítulo 2, sistemas unidimensionais metálicos são fortes candidatos a tal instabilidade. É então razoável esperar que os nanofios nos quais as bandas cruzem o nível de Fermi próximo a $\frac{\pi}{2a}$ tendam a sofrer dimerizações, levando a estruturas dimerizadas de período duplo.

Observando as relações de dispersão para as estruturas que contém *Nb*, *Zr* e *Ta*, vemos que nos três casos as bandas são semi-preenchidas. Investigamos então essas três estruturas inicialmente.

Construímos fios dobrando a célula unitária utilizada na seção anterior, produzindo, assim, unidades fundamentais com a estequiometria dos dímeros tipo $M_2@Si_{24}$. O parâmetro de rede, chamado novamente de *a*, define agora a distância entre um metal e seu segundo vizinho, como

representado na figura 3.31. Com essa mudança na célula unitária, o sistema tem mais liberdade para procurar mínimos de energia diferentes daqueles encontrados para os fios formados a partir dos monômeros.

Para tentar quebrar a simetria do sistema, com o intuito de deixar as coordenadas atômicas ainda mais livres, causamos deslocamentos aleatórios em todos os átomos da célula unitária do fio regular formado pelo encapsulamento do Zr . Para os fios contendo Nb e Ta , os dímeros que constituem a unidade fundamental foram retirados das estruturas relaxadas dos fios com período simples. Exemplo da célula unitária para o Zr e do fio obtido a partir dessa célula podem ser vistos nas figuras 3.30 e 3.31.

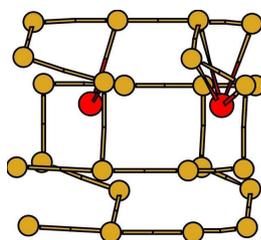


Figura 3.30 Célula unitária obtida por deslocamentos aleatórios dos átomos do dímero $M_2@Si_{24}$.

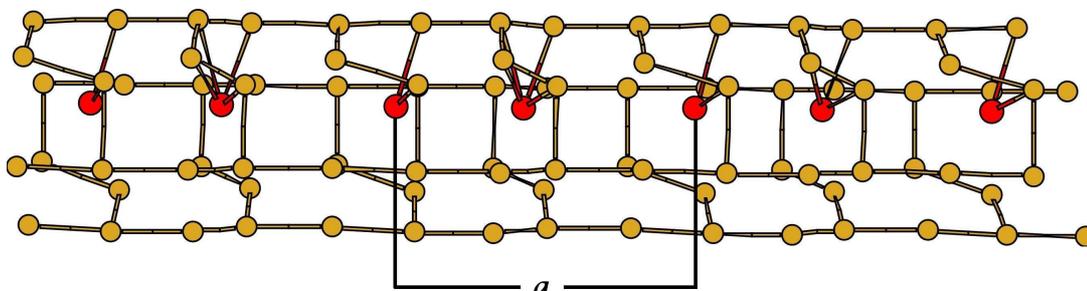


Figura 3.31 Fio obtido pela repetição periódica da célula unitária mostrada na figura 3.30.

Mais uma vez, os fios foram considerados em um sistema de referência tal que seu eixo estivesse na direção z , e os vetores nas direções x e y tomados grandes o suficiente para que não houvesse interações entre fios vizinhos (14 \AA). Deixamos o sistema relaxar por completo, permitindo que coordenadas atômicas e vetores da rede variassem livremente. As estruturas finais para os fios formados pelos três metais podem ser vistos nas figuras 3.32, 3.33 e 3.34.

Considerando a linha interna aos fios, onde os átomos metálicos se situam, definimos d_I e d_{II} como as distâncias entre um metal e seus dois primeiros vizinhos, com $d_{II} > d_I$. Temos

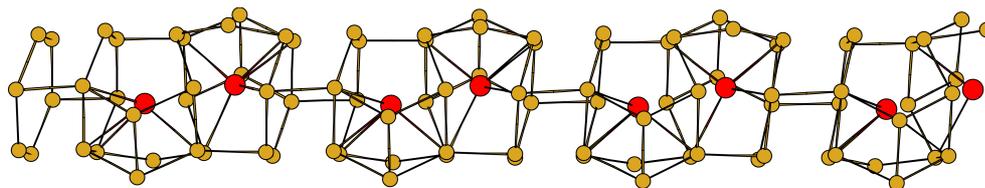


Figura 3.32 Forma final para o fio com Zr.

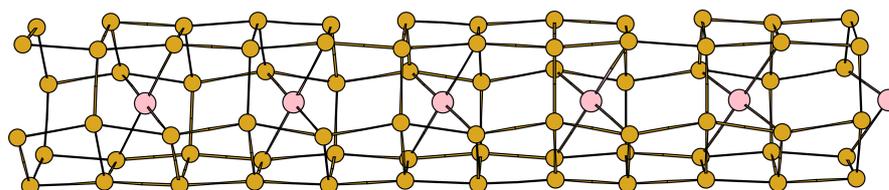


Figura 3.33 Forma final para o fio com Nb.

então a razão $r = \frac{d_{II}}{d_I}$, que nos dá uma ideia de quanto esses átomos foram deslocados após a dimerização. Pelos resultados na tabela 3.6 e lembrando que, para os fios formados por monômeros, temos $r = 1$ (pois, para todos eles $d_{II} = d_I$), vemos que variações significativas nas posições dos metais ao longo do eixo dos fios, são observadas para o Zr. Para Nb e Ta essa variação é muito pequena, e as maiores modificações ocorrem nas propriedades eletrônicas desses fios, como veremos adiante.

Vemos que os fios formados por Nb e Ta apresentaram estruturas muito parecidas, com simetria próxima a regular. Para o Zr as diferenças na estrutura são bem mais acentuadas: vemos claramente a formação dos dímeros, com uma variação significativa no parâmetro r .

Podemos determinar se houve ganho em energia com essas distorções definindo a grandeza ΔE que relaciona a diferença entre a energia da unidade básica desses fios (E_{fio}^{dim}) e a energia dos fios formados a partir dos monômeros (E_{fio}^{mon}), discutidos na seção anterior:

	Zr	Nb	Ta
a inicial	8.8000	9.5503	9.5503
a final	8.8091	9.5464	9.5641
r	1.727	1.00075	1.000042

Tabela 3.6 Parâmetros de rede inicial e após a relaxação, e parâmetro r para os fios de período duplo.

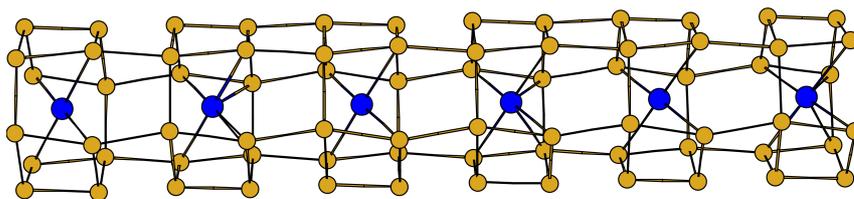
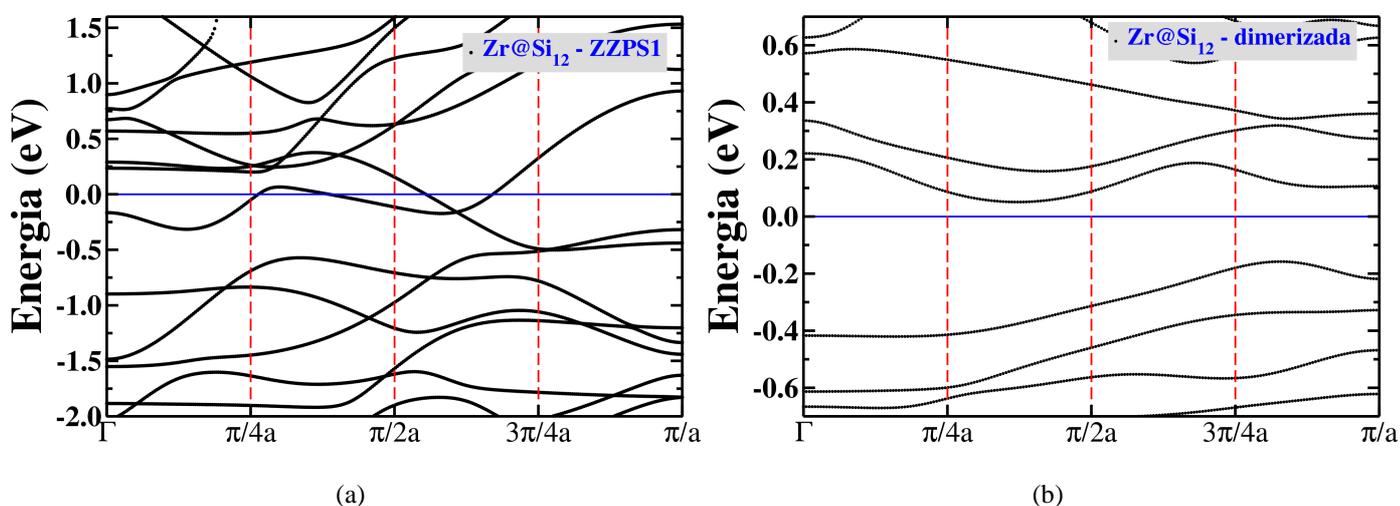


Figura 3.34 Forma final para o fio com Ta .

$$\Delta E = E_{fio}^{mon} - \frac{E_{fio}^{dim}}{2}, \quad (3.11)$$

onde devemos lembrar que a divisão por dois de $E_{fio.dim}$ deve ser feita por essa ser a energia referente a duas unidades fundamentais do fio formado por monômeros. A partir dessa definição, vemos que se $\Delta E > 0$, os fios formados por dímeros são mais estáveis (pois apresentam menor energia) que os fios de período simples. Os resultados, que podem ser vistos na tabela 3.7, mostram que para os três casos investigados houve ganho em energia com a dimerização dos sistemas, onde esse ganho foi maior para os fios com Zr e menor para as estruturas com Ta .

Pelas relações de dispersão calculadas, vemos que como esperávamos, nos três casos os fios sofreram dimerização, resultando em aberturas de gap em $k = \frac{\pi}{2a}$, como podemos ver nas relações de dispersão na figura 3.35(a-f). Podemos notar a relação direta entre o ganho em energia com o valor da abertura do gap: quanto maior ΔE , maior o gap, como pode ser visto também na tabela 3.7.



É importante ressaltar que nos casos do Ta e Nb , temos na verdade dois diferentes possíveis

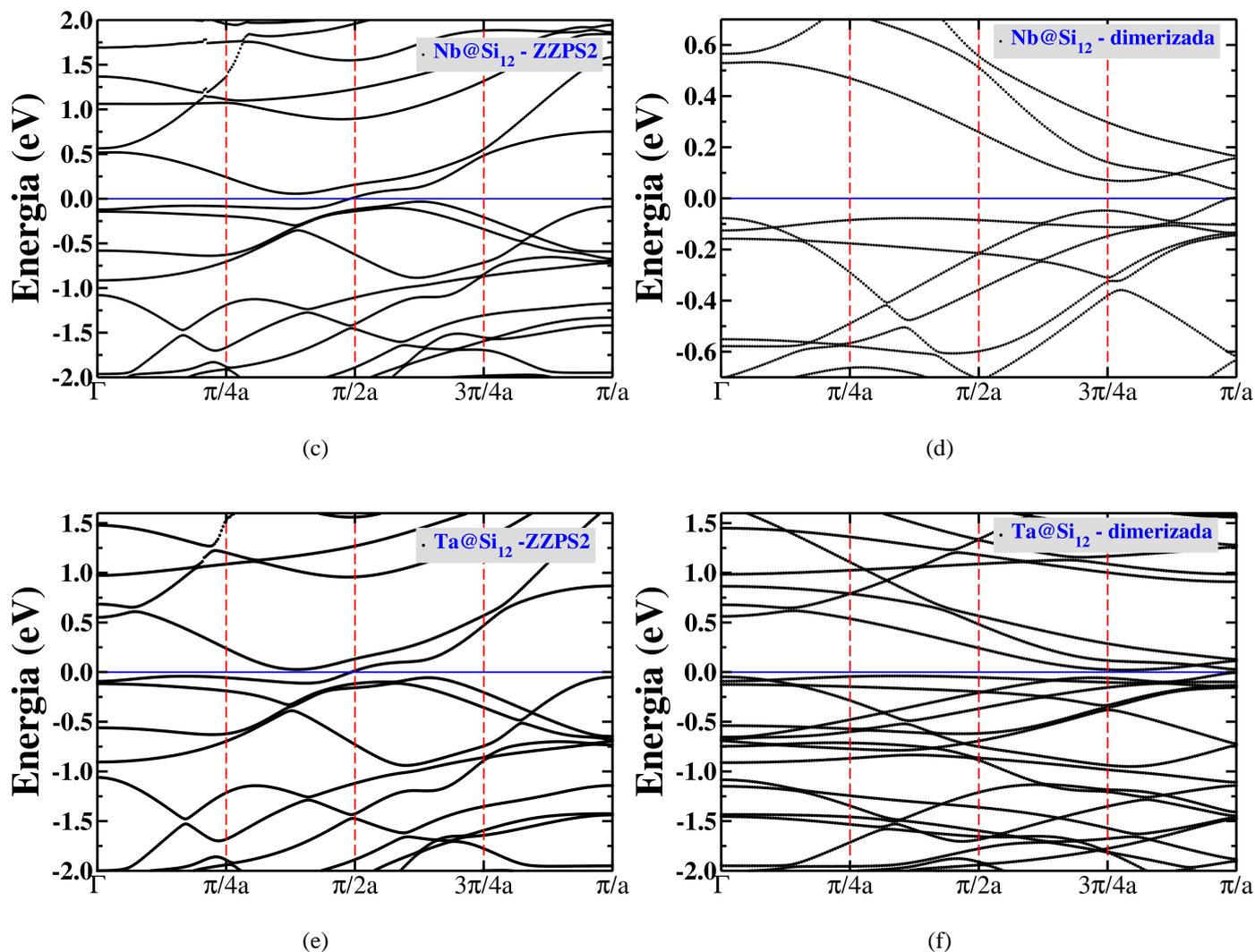


Figura 3.35 Relações de dispersão para os fios com Zr, Nb e Ta formados com monômeros (letras a, c, e) e dímeros (letras b, d, f) como unidades fundamentais.

valores para $E_{fio,dim}$: um referente a estrutura ZZPS1 e outro a ZZPS2. Para o cálculo de ΔE para os fios com esses metais, tomamos as energias das estruturas ZZPS2, dos quais foram retirados os dímeros utilizados como unidade fundamental. Os resultados obtidos mostram que os fios com estrutura ZZPS1, são mais estáveis que as estruturas sob instabilidade de Peierls discutidas nesta seção, por diferenças de energia de 0.45 eV para o Nb e 0.42 eV para o Ta. Para essas estruturas, observamos também que o nível de Fermi é cortado próximo a $k = \frac{\pi}{3a}$, o que sugere que esses fios possam estar sujeitos a trimerizações. Esse comportamento será investigado em trabalhos futuros.

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados em simulações no limite de temperatura nula, $T = 0$ K. Podemos entretanto, tentar estimar o comportamento eletrônico dos fios que

	Zr	Nb	Ta
ΔE	1.14	0.007	0.002
Gap (eV)	0.2087	0.0336	0.0276

Tabela 3.7 ΔE e energia de gap para os fios com distorção.

confirmamos sofrerem instabilidade de Peierls em ambientes com $T \neq 0$.

Quando tratamos sistemas em temperaturas não nulas, devemos levar em conta o termo TS na energia, onde T é a temperatura e S a entropia do sistema. Assim, se E é a energia interna do sistema, já calculada nas seções anteriores, a estabilidade passa a ser determinada pela energia livre de Helmholtz F :

$$F = E - TS \quad (3.12)$$

De maneira análoga a equação 3.11, definimos a grandeza ΔF :

$$\Delta F = F_{fio.mon} - \frac{F_{fio.dim}}{2} = \Delta E - T\Delta S \quad (3.13)$$

com $F_{fio.mon}$ e $F_{fio.dim}$, as energias livres dos fios formados por monômeros e dímeros respectivamente. Vemos então que $\Delta F > 0$ indica maior estabilidade para os fios formados por dímeros como unidade fundamental, caso contrario, se $\Delta F < 0$, os fios de período simples são mais estáveis.

A fim de se fazer uma estimativa do termo $T\Delta S$, consideramos a definição de entropia como uma grandeza proporcional ao logarítimo do número de possíveis estados Ω do sistema:

$$S = k_B \ln(\Omega) \quad (3.14)$$

com k_B a constante de Boltzman.

Os fios formados por monômeros possuem simetria translacional com período igual ao parâmetro de rede a , além de simetria rotacional em torno do eixo z , considerado em todo o trabalho como o eixo do fio. Por estarmos tratando um prisma hexagonal, podemos dizer que temos 6 posições equivalentes para os prismas em torno desse eixo. Quando passamos para os fios formados por dímeros, perdemos grande parte dessa simetria. A translacional passa a ter metade

dos possíveis estados considerados para os fio com período simples, devido ao fato de estarmos dobrando o parâmetro de rede. Se considerarmos ainda as estruturas distorcidas, vemos que a simetria em torno do eixo z é praticamente toda perdida, e perdemos assim mais seis possíveis estados. A partir dessa ideia geral, é razoável então considerar:

$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_{fio.mon} - S_{fio.dim} \\
 &= k_B \ln(\Omega_{fio.mon}) - K_B \ln(\Omega_{fio.dim}) \\
 &= k_B \left[\ln(\Omega_{fio.mon}) - \ln\left(\frac{\Omega_{fio.mon}}{2 \times 6}\right) \right] \\
 &= k_B \ln 12 \\
 &\approx 2.485 k_B
 \end{aligned}$$

A temperatura ambiente temos $k_B T = 25 \text{ meV}$, que nos fornece:

$$\Delta F = \Delta E - 0.0621 eV. \quad (3.15)$$

Com esta relação, podemos analisar o comportamento esperado para as estruturas que sofreram distorção de Peierls à temperatura ambiente. Pelos valores de ΔE fornecidos na tabela 3.7, vemos que $\Delta F < 0$ para os fios semicondutores de Peierls, no caso do Nb e Ta , indicando que o fio metálico de período simples ($ZZPS$) seria estável a essa temperatura. Por outro lado, os fios contendo Zr apresentam $\Delta F > 0$, com uma diferença significativa (cerca de 1.08 eV), indicando que uma estrutura dimerizada desse tipo pode ter grandes chances de, ao ser sintetizada, produzir fios com propriedades semicondutoras, à temperatura ambiente.

A partir das estruturas de banda obtidas, pretendemos, nos próximos trabalhos, identificar outras estruturas que possam estar sujeitas a instabilidade de Peierls. Possíveis tentativas iniciais, seriam, por exemplo, investigar estruturas de período duplo para fios com Mo , Hf e Ru e de período triplo para Zr , Ta e Pd , cujas bandas cruzam o nível de Fermi aproximadamente em $\frac{\pi}{2a}$ e $\frac{\pi}{3a}$, respectivamente. Fios com período quadruplicado poderão ser testados para estruturas com Tc , Ag , Re e Nb , para os quais o nível de Fermi é atravessado próximo a $\frac{\pi}{4a}$.

Além disso, pretendemos trabalhar com os fios formados a partir do dímero tipo $M_2@Si_{18}$, procurando identificar a possível ocorrência de tal instabilidade nessas estruturas.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesse trabalho, estudamos as principais características estruturais e eletrônicas de monômeros, dímeros e nanofios formados por aglomerados de silício contendo metais de transição, das séries $4d$ e $5d$, encapsulados. Investigamos principalmente de que maneira o preenchimento da camada d desses metais influencia no comportamento de tais sistemas.

A partir das distâncias $M - Si$ nos monômeros, obtidas após uma relaxação estrutural, vimos que essas estruturas são estáveis para todas as espécies metálicas encapsuladas. Maiores estabilidades foram observadas para estruturas com metais que apresentam camada de valência d semi-preenchida. Esse comportamento pode ser entendido a partir do conceito de ordem de ligação (OL), grandeza que serve como referência para se determinar a estabilidade de uma ligação química. Assim, a OL apresenta valores maiores para os aglomerados formados pelos metais da região central das séries, explicando sua maior estabilidade em relação à aqueles cujos metais encapsulados são os dos extremos das séries.

Realizamos também cálculos de energia de algumas estruturas amorfas, obtidas a partir de um deslocamento aleatório dos átomos de Si em torno dos metálicos, de maneira a alterar o número de coordenação dos átomos metálicos do sistema. Vimos que os casos de aglomerados amorfos com energia maior que os regulares, portanto menos estáveis, ocorreram quando os metais encapsulados eram os das regiões centrais das séries. Para os quatro átomos dos extremos (Zr , Hf , Ag e Au), obtivemos casos de estruturas amorfas mais estáveis que as regulares.

A estabilidade dos monômeros nos levou então a investigar a possibilidade da construção de estruturas maiores a partir dessas unidades fundamentais. O primeiro passo foi o estudo da energética e de propriedades estruturais e eletrônicas de dímeros com duas diferentes estequiometrias, que denominamos $M_2@Si_{18}$ e $M_2@Si_{24}$. Vimos que essas duas estruturas também apresentaram estabilidade para todos os metais, sendo os do tipo $M_2@Si_{18}$ mais estáveis para quase todos os átomos metálicos, com exceções de Ru e Os . Como já comentamos, a ideia

de dímeros desse tipo surgiu em um estágio avançado do trabalho, não sendo possível tratá-los em mais detalhes. Porém a conclusão de que ele é mais estável em conjunto com o fato de terem sido sintetizadas estruturas com estequiometria próxima desta ($M_2Si_nH^+$, com $n=17$ e 18) em trabalho experimental[2], nos motivam a investigar a formação de nanofios a partir desses dímeros nos próximos trabalhos.

Passamos então para o estudo de nanofios utilizando os monômeros como unidade fundamental. Observamos três tipos de estruturas estáveis: uma primeira classe denominada *ZZPS* (zigzag de período simples), apresentou uma variação apreciável em sua forma estrutural. Observamos dois diferentes tipos de distorções, ocorridas basicamente nos átomos de *Si*, que subdividiu *ZZPS* em *ZZPS1* e *ZZPS2*. Essas estruturas foram observadas somente para os fios formados pelos três primeiros metais de cada uma das séries; *Zr* e *Hf* apresentaram estruturas estáveis do tipo *ZZPS1*, enquanto para *Mo* e *W* observamos o tipo *ZZPS2*. Já *Nb* e *Ta* obtivemos duas estruturas distintas, cada uma delas com um desses dois tipos de distorção. O terceiro tipo, denominado regular, não apresentou grandes variações de sua forma estrutural inicial. Ele foi observado para todos fios que continham o restante dos metais de transição das séries *4d* e *5d*.

Pelos cálculos das estruturas de banda desses fios, concluímos que todos eles apresentam comportamento metálico.

Outro objeto de estudo foram fios formados a partir da utilização de dímeros como unidades fundamentais. Foram realizados cálculos para fios contendo *Zr*, *Nb* e *Ta*. Observamos que, o fato de dobrar a célula unitária do sistema, reduz sua simetria de translação. Isso leva a quebra de degenerescência nas energias desse sistema, com a conseqüente abertura de gap nas estruturas de banda. Temos assim, três casos que demonstram a instabilidade de Peierls em sistemas metálicos unidimensionais, que causam distorções nos fios levando o sistema a um comportamento semicondutor. Lembrando que os cálculos foram realizados no limite de temperaturas nulas, fizemos uma estimativa onde vimos ser provável que os fios contendo *Zr*, ao serem sintetizados, apresentem propriedades semicondutoras à temperatura ambiente. Por outro lado, os fios contendo *Nb* e *Ta*, teriam, à essa temperatura, comportamento metálico.

Nos próximos trabalhos, pretendemos investigar a ocorrência de instabilidades de Peierls em fios contendo outros metais que possam apresentar período duplo, triplo, etc., com a con-

sequente abertura de gaps nas estruturas de banda. Investigaremos também nanofios baseados nos aglomerados do tipo $M_2@Si_{18}$.

Referências Bibliográficas

- [1] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.*, 41:7892–7895, 1990.
- [2] Takehide Miyazaki Hidefumi Hiura and Toshihiko Kanayama. Formation of metal-encapsulating si cage clusters. *Phys. Rev. Lett.*, 86:1733–1736, 2001.
- [3] Hidefumi Hiura Takehide Miyazaki and Toshihiko Kanayama. Topology and energetics of metal-encapsulating si fullerenelike cage clusters. *Phys. Rev. B*, 66:121403–1–4, 2002.
- [4] Adrian P. Sutton. *Electronic Structure of Materials*. Oxford University, 1993.
- [5] Steven m. Beck. Studies of silicon cluster-metal atom compound formation in a supersonic molecular beam. *J. Chem. Phys.*, 87:4233–4234, 1987.
- [6] Steven M. Beck. *J. Chem. Phys.*, 90:6306–6312, 1989.
- [7] S. Stafstrom G. K. Gueorguiev and L. Hultman. Nanowire formation by self-assembly of silicon-metal cage-like molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 418:170–174, 2008.
- [8] B. Nellermoe K. Jackson. Zr@si₂₀: a strongly bound si endohedral system. *Chem. Phys. Lett.*, 254:249, 1996.
- [9] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, 1964.
- [10] Klaus Capelle. A bird’s eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*, 36:1318–1341, 2006.
- [11] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.

- [12] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev A*, 38:3098, 1988.
- [13] C. Lee et al. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev B*, 37:785, 1988.
- [14] J. P. Perdew et al. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [15] M. C. Payne. Ab initio iterative minimization techniques. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1097, 1992.
- [16] M. Saitoh P. W. Anderson, P. A. Lee. Remarks on giant conductivity in ttf-tcnq, 1973.
- [17] Rudolf Peierls. *More Surprises in Theoretical Physics*. Princeton University Press, 1991.
- [18] Robert E. Thorne. Charge-density-wave conductors. *Physics Today*, 1996.
- [19] G. Gruner. The dynamics of charge-density waves. *Rev. of Mod. Phys.*, 60:1129, 1988.
- [20] Sander van Smaalen. The peierls transition in low-dimensional electronic crystals. *Acta Cryst.*, page 51, 2005.
- [21] R. E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford University Press, 1955.
- [22] Tom Kennedy and Elliott H. Lieb. Proof of the peierls instability in one dimension. *Phys. Rev. Lett.*, 59:1309–1312, 1987.
- [23] Travaglini et al. The blue bronze $k_{0.3}moo_3$: A new one-dimensional conductor. *Solid State Commun.*, 37:599, 1981.
- [24] Pouget J. P. et al. Evidence for a peierls transition in the blue bronzes $k_{0.3}moo_3$ and $rb_{0.3}moo_3$. *J. Physique Lett.*, 44:L113, 1983.
- [25] J. Dumas et al. Nonlinear conductivity and noise in the quasi one-dimensional blue bronze $k_{0.3}moo_3$. *Phys. Rev. Lett.*, 50:757, 1983.
- [26] H. W. Yeom et al. Instability and charge density wave of metallic quantum chains on a silicon surface. *Phys. Rev. Lett.*, 82:4898–4901, 1999.

- [27] R. Losio et al. Band splitting for si(557)-au: Is it spin-charge separation? *Phys. Rev. Lett.*, 86:4632, 2001.
- [28] J. R. Ahn et al. Metal-insulator transition in au atomic chain on si with two proximal bands. *Phys. Rev. Lett.*, 91:196403, 2003.
- [29] S. S. Lee et al. Structural and electronic properties of the quasi-one-dimensional metallic chains of the au-induced facets on the si(5 5 12) surface. *Phys. Rev. B*, 66:115317, 2002.
- [30] J. R. Ahn et al. Electronic transition of au-induced atomic chains on si(5 5 12): A strong similarity with the au/si(5 5 7) system. *Phys. Rev. B*, 69:233311, 2004.
- [31] J. N. Crain et al. Fractional band filling in an atomic chain structure. *Phys. Rev. Lett.*, 90:176805, 2003.
- [32] J. R. Ahn et al. Coexistence of two different peierls distortions within an atomic scale wire: Si(5 5 3)-au. *Phys. Rev. Lett.*, 95:196402, 2005.
- [33] Minghai Li e Xi Lin. Twin distortions of the peierls instability. *Phys. Rev. B.*, 81:153102, 2010.
- [34] M. J. Winokur et al. The relationship between charge transfer and structure in alkali doped polyacetylene. *Solid State Commun.*, 68:1055, 1988.
- [35] Minghai Li and Xi Lin. Twin distortions of the peierls instability. *Phys. Rev. B.*, 81:153102, 2010.
- [36] H. Jahn e E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. i. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 161:905, 1973.
- [37] et al. J. Ashkenazi, W. E. Pickett. Ground state of polyacetylene and the peierls mechanism. *Phys. Rev. Lett.*, 62:2016–2019, 1989.
- [38] T. Takahagi et al. The formation of hydrogen passivated silicon single-crystal surfaces using ultraviolet cleaning and hf etching. *J. Appl. Phys.*, 64:3516, 1988.

- [39] Redwan Noor Sajjad and Khairul Alam. Electronic properties of a strained $\langle 100 \rangle$ silicon nanowire. *J. Appl. Phys.*, 105:044307, 2009.
- [40] Cristian Rivas Yun Zheng and Roger Lake. Electronic properties of silicon nanowires. *IEEE*, 52:1097, 2005.
- [41] K. Alam R. N. Sajjad and Q. D. M. Khosru. Parametrization of a silicon nanowire effective mass model from $sp^3d^5s^*$ orbital basis calculations. *Semicond. Sci. Technol.*, 24:045023, 2009.
- [42] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 48:1425–1428, 1982.
- [43] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B.*, 43:1993–2006, 1991.
- [44] M. Schluter D. R. Hamman and C. Chiang. Norm-conserving pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, 1979.
- [45] S. Girault et al. Critical x-ray scattering at the peierls transition of the blue bronze. *Phys. Rev. B.*, 39:4430, 1989.