



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE  
TRANSPORTE EM NANOFITAS DE GRAFENO  
COM BORDAS DE ARRANJOS COMPLEXOS**

TERESINA/2016

**Dayvison Weber Maia**

***PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E DE  
TRANSPORTE EM NANOFITAS DE GRAFENO  
COM BORDAS DE ARRANJOS COMPLEXOS.***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -  
Graduação em Física da Universidade Federal  
do Piauí como parte dos requisitos para a ob-  
tenção do Título de Mestre em Física.

Orientador:  
Prof. Eduardo Costa Girão

Teresina

julho de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco  
Serviço de Processamento Técnico

M217p Maia, Dayvison Weber.  
Propriedades eletrônicas e de transportes em nanofitas de grafeno com bordas de arranjos complexos / Dayvison Weber  
Maia. -- 2016.  
59 f.: il. color.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,  
Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física,  
Teresina, 2016.

“Orientação: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.”

1. Física. 2. Matéria Condensada. 3. Nanofitas de Grafeno. 4. Transferência de Carga. I. Título.

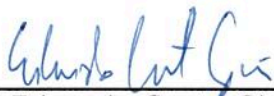
CDD 530.41

# “Propriedades eletrônicas e de transporte em nanofitas de grafeno com bordas de arranjos complexos”

Dayvison Weber Maia

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Natureza-CCN/UFPI.

Comissão Julgadora:



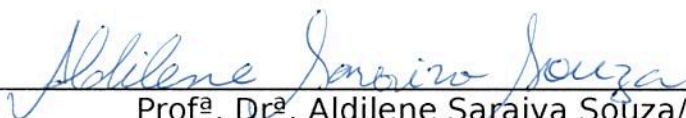
---

Prof. Dr. Eduardo Costa Girão (Orientador)



---

Prof. Dr. Acísio Lins de Aguiar/UFPI



---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aldilene Saraiva Souza/UFPI



---

Prof. Dr. Alexandre José Medeiros do Nascimento/UFPI



---

Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima/UESPI

Aprovada em 15/07/2016

*“ À Francisco Alves Maia (in memoriam) ”*

# Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar à minha Mãe, Rociele Maria, por todo o apoio, amor e carinho que tornaram possível este momento; aos meus irmãos Eric Carlos e Dennyson Maia pelo apoio familiar e boas horas de descontração; aos meus avôs Francisco Carlos e Francisco Alves Maia, *in memoriam*, pelos exemplos de vida e de ser humano, sendo este último um dos grandes entusiastas de meu progresso acadêmico; às minhas avós Maria Espedita e Joanice Rocha pelas ajudas constantes e de grande importância em minha formação de ser humano; à meus tios e primos que em especial destaquei Joilton Fernandes e Dolôres Eunice pelas conversas descontraídas e conforto familiar oferecidos; à minha companheira Clarissa Santos por todo o incentivo que me dera em toda minha vida acadêmica e todos os demais que, mesmo se eu tentasse, não caberiam nestes singelos agradecimentos.

Agradeço aos meus professores, verdadeiros Mestres, que me mostraram ao longo desta caminhada os melhores "trechos" a serem percorridos. Em especial ao Prof<sup>o</sup> Eduardo Costa Girão pela amizade e suporte em todos os sentidos possíveis ao longo de mais de quatro anos, entre iniciação científica e mestrado; ao Prof<sup>o</sup> Valdemiro da Paz Brito que primeiro me introduziu no "universo" da pesquisa científica; ao Prof<sup>o</sup> José Pimentel Lima por suas aulas de extrema importância e a todos os demais professores do departamento de física da UFPI que participaram direta ou indiretamente de minha formação acadêmica.

Aos meus amigos da UFPI por todos os momentos compartilhados, em especial: Fabrício Vasconcelos, Kleuton Antunes, Paloma Vieira, Valber Filho, José Ferreira, Anderson Gomes, Eric Carvalho, Maycon Vinícios, Orlando, Isaías Plácido, Oziel Ribeiro, Ramiro Marcelo e muitos outros que fizeram parte desta caminhada.

Agradeço a meus amigos da capoeira, uma verdadeira família, em especial ao meu Mestre "Carapanã", que sempre me guiou não só na prática esportiva e cultural, mas também na minha

formação como cidadão.

Agradeço também a meus amigos de São Raimundo Nonato, que foram fundamentais na descoberta de novos horizontes, em especial: Marcos Jadiel, Armênio André, Atécio Alves, Daniel Leite dentre outros.

# *Resumo*

Neste trabalho, foram feitas simulações computacionais para se determinar as propriedades eletrônicas e de transporte em nanofitas de grafeno com bordas de geometria complexa. Quanto à estrutura eletrônica as simulações se basearam no método *Tight Binding*, utilizando ainda um Hamiltoniano de *Hubbard* que acrescenta ao Hamiltoniano do sistema um parâmetro *on site* de repulsão eletrônica. Os cálculos referentes ao transporte eletrônico foram obtidos por meio das funções de Green via formalismo de Landauer - Büttiker. Observamos que as propriedades eletrônicas e de transporte da estrutura estudada, que chamamos de RGNW do inglês *reflected graphene nanowiggles* ou nanofitas de grafeno de bordas sinuosas refletidas, possuem forte dependência com a sua geometria e configuração magnética. Esta dependência é caracterizada por bandas de energia com um *gap* variável, níveis eletrônicos degenerados ou não com relação ao *spin* e diferenças acentuadas nas bandas associadas às densidades de *spin* estudadas. Além disso, observamos esta dependência no perfil da condutância para cada um dos sistemas. Nós focamos nossa investigação nas bandas próximas ao Nível de Fermi, uma vez que é bem conhecido da literatura que para este limite o método *Tight Binding* tem boa concordância com métodos mais sofisticados. Propomos que, por conta desta variação na estrutura eletrônica e transporte, podemos pensar em aplicar tais sistemas em nanoeletrônica e spintrônica, uma vez que podemos controlar as propriedades do sistema através de sua configuração magnética, idealizando uma chave de circuito por exemplo. Constatamos também que a configuração antiferromagnética é a mais estável.



# *Abstract*

In this work, we employed computational simulations to determine the electronic structure and transport properties in graphene nanoribbons with edges of complex geometry. The electronic structure simulations were based in the Tight-Binding method, including a Hubbard Hamiltonian which add to Hamiltonian of the system a on site repulsion parameter. The transport calculations were performed using Green functions in combination with Landauer-Büttiker formalism. We observe that the electronic and transport properties of the studied structure, which we call RGNW - Reflected Graphene Nanowiggles, has strong dependence with the geometry and magnetic configuration. This dependence is featured for energy bands with variable gap, degenerate electronic levels or not with relation to *spin* and marked differences in the bands associated to studied spin density. Moreover, we observe this dependence in the conductance profile to each one of the systems. We focus our investigation in the bands close to the Fermi level, since it is well known in the literature that to this limit, the Tight-Binding method shows good agreement with more sophisticated methods. We propose that, by this variation in the electronic structure and transport, we can propose the application of this systems in nanoelectronics and spintronics, since we can control the properties of the system through of the magnetic configuration, idealizing a circuit switch, for example. We also found that the antiferromagnet configuration is the most stable.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	p. 1
<b>2</b>	<b>Referencial Teórico</b>	p. 7
2.1	Estrutura Cristalina . . . . .	p. 7
2.1.1	Redes de Bravais . . . . .	p. 7
2.1.2	Rede Recíproca . . . . .	p. 8
2.1.3	Teorema de Bloch . . . . .	p. 9
2.2	Estrutura Eletrônica de Sólidos . . . . .	p. 10
2.2.1	O Problema Eletrônico . . . . .	p. 10
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	p. 13
3.1	Método <i>Tight - Binding</i> . . . . .	p. 13
3.2	Hamiltoniano de Hubbard . . . . .	p. 17
3.3	Transporte eletrônico . . . . .	p. 19
3.3.1	Sistema físico de interesse . . . . .	p. 19
3.3.2	Funções de Green . . . . .	p. 20
3.3.3	Método iterativo - Função de Green de superfície de um eletrodo . . . . .	p. 21
3.3.4	Formalismo de Landauer-Büttiker . . . . .	p. 24
<b>4</b>	<b>Estruturas gráficas</b>	p. 27
4.1	Grafeno . . . . .	p. 27

4.1.1	Estrutura cristalina do Grafeno . . . . .	p. 27
4.1.2	Estrutura Eletrônica do Grafeno - Método <i>Tight-Binding</i> . . . . .	p. 29
4.2	Métodos computacionais utilizados . . . . .	p. 31
4.3	Nanofitas de Grafeno - GNRs . . . . .	p. 33
4.4	Nanowiggles - GNWs . . . . .	p. 35
4.5	RGNW . . . . .	p. 38
<b>5</b>	<b>Resultados e discussões</b>	p. 39
5.1	Configurações Eletrônicas . . . . .	p. 39
5.2	Estrutura Eletrônica . . . . .	p. 41
5.2.1	Famílias AFM e LAFM . . . . .	p. 41
5.2.2	Famílias LFM e FM . . . . .	p. 42
5.2.3	Gap de energia e ordem energética . . . . .	p. 45
5.2.4	Distribuição dos estados de fronteira . . . . .	p. 46
5.3	Transporte Eletrônico . . . . .	p. 47
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	p. 54
	<b>Apêndice A – Hibridização do átomo de Carbono</b>	p. 55
A.1	Hibridização $sp^1$ . . . . .	p. 55
A.2	Hibridização $sp^2$ . . . . .	p. 55
A.3	Hibridização $sp^3$ . . . . .	p. 56
	<b>Referências Bibliográficas</b>	p. 58

# *Lista de Figuras*

- 1.1 Fotografias e imagens de AFM (*atomic force microscope*) e microscopia eletrônica de varredura, mostrando sínteses experimentais de multicamadas de grafeno em (A) e (B), e uma única camada em (C). Imagem de microscopia eletrônica de varredura para um dispositivo experimental usando o grafeno em (D) e o esquema deste dispositivo em (E). Fonte: [3] . . . . . p. 2
- 1.2 Estrutura atômica das formas alotrópicas do carbono - Fulereo em (A), Nanotubo de Carbono em (B) e Grafite em (C). . . . . p. 2
- 1.3 Representação atômica da dopagem substitucional. Em verde são representados os átomos de carbono, enquanto que em azul e amarelo temos as representações dos átomos de fósforo (P) e nitrogênio (N). Fonte: [7]. . . . . p. 3
- 1.4 Representação geométrica de defeitos estruturais em sistemas baseados no grafeno. Em (a) há a formação de octágonos e pentágonos e em (b) o surgimento de heptágonos e pentágonos. Fonte: Adaptada das referências [8] e [9]. . . . . p. 4
- 1.5 Imagens de STM de sínteses experimentais sob a perspectiva *Bottom - Up*. À esquerda tem-se a formação de uma GNR e à direita a formação de uma GNW. Fonte: [13]. . . . . p. 5
- 2.1 Geometria de uma rede cúbica simples - SC. Onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os vetores primitivos da rede. . . . . p. 8
- 3.1 Representação esquemática do ciclo de autoconsistência. DE modo que  $\langle n \rangle$  representa a densidade de estado de entrada para os termos de Hubbard e  $\langle n' \rangle$  representa as densidades de estado de saída. . . . . p. 18
- 3.2 Representação básica de um sistema de transporte eletrônico. Onde  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  e  $T_n$  são os terminais semi infinitos deste sistema. . . . . p. 19

3.3	Descrição geométrica dos termos da matriz $\mathbf{H}$ para o sistema de transporte. . .	p. 20
3.4	Descrição geométrica do significado físico dos termos do Hamiltoniano no terminal. . . . .	p. 22
4.1	Relações geométricas no grafeno. . . . .	p. 28
4.2	Relações geométricas para se obter os termos $H_{ij}^k$ do Hamiltoniano. . . . .	p. 30
4.3	Bandas de energia para o grafeno. . . . .	p. 32
4.4	Pontos de alta simetria do grafeno. . . . .	p. 32
4.5	Esquema da aproximação dos três primeiros vizinhos para o cálculo do TBU. O termo $\gamma_1$ representa a interação de um sítio $i$ da rede com os vizinhos de primeira ordem, $\gamma_2$ a interação entre este sítio e os vizinhos de segunda ordem e $\gamma_3$ os de terceira ordem. O termo $\Delta\gamma_1$ representa a correção para os vizinhos de primeira ordem na borda, uma vez que estes estão inseridos em um meio químico diferente. . . . .	p. 33
4.6	Descrição dos tipos de geometria das bordas de uma GNR, zigzag e armchair, respectivamente. . . . .	p. 34
4.7	Relação entre o gap de uma GNR e a largura da fita. . . . .	p. 34
4.8	Representação esquemática para os estados AFM em (A) e FM em (B) para uma GNR de borda zigzag. . . . .	p. 35
4.9	Estrutura de bandas para uma GNR de borda zigzag para o estado AFM em (A) e FM em (B). . . . .	p. 36
4.10	Geometria de uma GNW com as bordas setor oblíquo em zigzag, admitindo polarização de <i>spin</i> . . . . .	p. 36
4.11	Representação dos diferentes estados magnéticos para a GNW estudada. . . .	p. 37
4.12	Geometria de uma GNW com as bordas diagonais em zigzag, admitindo polarização. . . . .	p. 37
4.13	Geometria de uma RGNW com as bordas diagonais em zigzag, admitindo polarização. . . . .	p. 38

5.1	Possibilidades de distribuição de <i>spin</i> nas bordas internas de uma RNGW. LAFM (longitudinal antiferromagnético), AFM (antiferromagnético), LFM (longitudinal ferromagnético) e FM (ferromagnético) . . . . .	p. 39
5.2	Nomenclatura proposta para os estados magnéticos de uma RGNW. . . . .	p. 40
5.3	Esquemática dos 20 estados magnéticos propostos inicialmente. . . . .	p. 40
5.4	Bandas de energia para as estruturas da família AFM. Da esquerda para a direita temos os estados AFM-AAAA, AFM-FAAF ,AFM-FFAA, AFM-FAFA e AFM-FFFF. . . . .	p. 42
5.5	Bandas de energia para as estruturas da família LAFM. Da esquerda para a direita temos os estados LAFM-AAAA, LAFM-FAFA ,LAFM-FAAF e LAFM-FFFF. . . . .	p. 43
5.6	Bandas de energia para as estruturas da família LFM. Da esquerda para a direita temos os estados LFM-AAAA, LFM-FFFF ,LFM-FFAA e LFM-FAAF. . . . .	p. 43
5.7	Bandas de energia para a estrutura FM-AAAA. . . . .	p. 44
5.8	Valores dos <i>gaps</i> de energia para cada estado simulado. . . . .	p. 45
5.9	Ordem energética para os estados da RGNW simulada. Em azul temos os estados pertencentes à família ON e em vermelho os pertencentes à família OFF. . . . .	p. 46
5.10	LDOS para a 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> banda acima do nível de Fermi para o estado FM-AAAA . . . . .	p. 46
5.11	LDOS para a 1 <sup>a</sup> , 2 <sup>a</sup> e 3 <sup>a</sup> banda abaixo do nível de Fermi para o estado FM-AAAA . . . . .	p. 47
5.12	Topologia do sistema estudado no transporte. . . . .	p. 48
5.13	Topologia da GNW estudada e bandas de energia correspondente. . . . .	p. 48
5.14	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-AAAA. . . . .	p. 49
5.15	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-FAAF. . . . .	p. 49

5.16	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-FAFA. . . . .	p. 50
5.17	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-FFAA. . . . .	p. 50
5.18	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LAFM-AAAA. . . . .	p. 51
5.19	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LAFM-FAAF. . . . .	p. 51
5.20	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LAFM-FAFA. . . . .	p. 52
5.21	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético FM-AAAA. . . . .	p. 52
5.22	Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LFM-AAAA. . . . .	p. 53
A.1	Orbitais atômicos para a hibridização $sp^1$ . . . . .	p. 56
A.2	Orbitais atômicos para a hibridização $sp^2$ . . . . .	p. 56

# *1 Introdução*

Nos últimos tempos, a ideia de tecnologia está intrinsecamente ligada à ideia de miniaturização de dispositivos eletrônicos. Os primeiros computadores que existiram ocupavam um grande espaço físico e seu poder de processamento de dados era extremamente baixo (quando comparado aos computadores modernos). Ao longo da história da evolução científica estes dispositivos foram alcançando uma escala cada vez menor. Em seus primórdios, os computadores eram constituídos de válvulas, podendo apenas fazer algumas operações aritméticas simples. Com o passar do tempo, e com os eventuais avanços tecnológicos, estas válvulas deram lugar aos transistores e chips, aumentando desta maneira o poder de processamento de dados. O material base para a fabricação dos dispositivos eletrônicos hoje é o Silício. Porém, este possui um limite de miniaturização [1]. Nesta conjectura, a comunidade científica vem estudando novos materiais que possam servir de base para uma nova eletrônica, a fim de que os dispositivos eletrônicos funcionais alcancem a nanoescala [2].

Nanoestruturas derivadas do grafeno se mostram bons candidatos a substituírem os materiais constituídos à base do Silício. O grafeno foi primeiro isolado experimentalmente pelos pesquisadores Geim e Novosolov [3], de modo que foram laureados com o Nobel em Física em 2010 por este feito. A partir do grafite, e usando um processo de esfoliação mecânica, a dupla de cientistas foi capaz de isolar, usando uma fita adesiva simples, uma única camada da estrutura. Na figura 1.1, retirada do artigo original de Geim e Novosolov, podemos observar resultados experimentais desta síntese. Após tal descoberta, houve um crescente interesse pela comunidade científica em estudar materiais que tem relação direta com o grafeno (por conta das propriedades que serão apresentadas no decorrer desta dissertação).

O grafeno é composto por átomos de carbono. O elemento carbono desempenha um papel fundamental na ciência, uma vez que é a base de toda a química orgânica e pode formar estruturas com diferentes características, que dependem das condições de cristalização (temperatura e pressão), resultando em materiais como o grafite, que é formado por uma “fraca” ligação entre



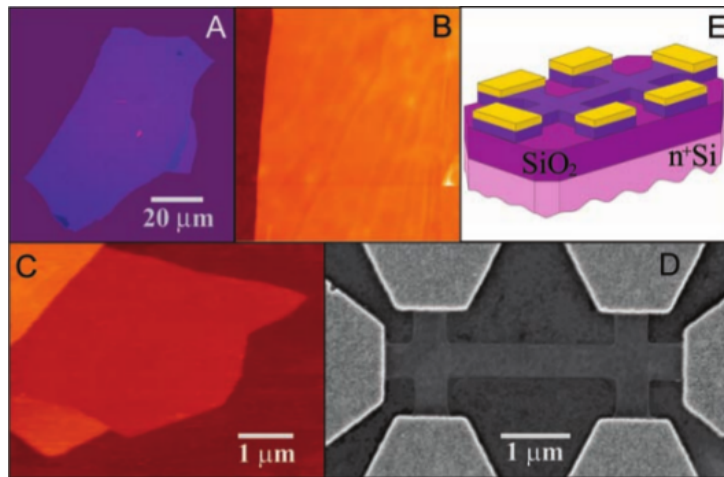


Figura 1.1: Fotografias e imagens de AFM (*atomic force microscope*) e microscopia eletrônica de varredura, mostrando sínteses experimentais de multicamadas de grafeno em (A) e (B), e uma única camada em (C). Imagem de microscopia eletrônica de varredura para um dispositivo experimental usando o grafeno em (D) e o esquema deste dispositivo em (E). Fonte: [3]

os planos de átomos de carbono, e o diamante, formado por ligações mais fortes. Na Figura 1.2 temos as representações atômicas do Fulereo (em (A)), do Nanotubo de Carbono (em (B)) e do Grafite (em (C)).

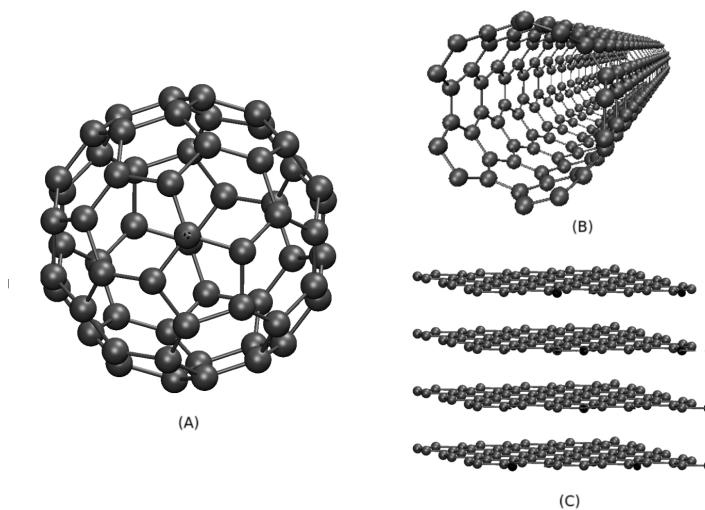


Figura 1.2: Estrutura atômica das formas alotrópicas do carbono - Fulereo em (A), Nanotubo de Carbono em (B) e Grafite em (C).

Sendo um dos possíveis candidatos a material base na fabricação de dispositivos funcionais, o grafeno possui características físicas particulares, como alta mobilidade eletrônica e baixa resistência de contato [4]. Porém, não é um semicondutor à temperatura ambiente, característica

essencial para sua aplicação nestes dispositivos. Existem estratégias para modificá-lo de modo a se obter um *gap* (lacuna) de energia não nulo em torno do nível de Fermi (valor de energia que separa estados eletrônicos ocupados dos desocupados), facilitando sua aplicabilidade [4].

As estratégias abordadas pela comunidade científica propõem algumas mudanças físicas e/ou químicas na estrutura do grafeno. As mudanças químicas são chamadas de dopagem, onde se substitui átomos de carbono por outro tipo de átomo (uma estrutura bastante estudada são as BCN – boro, carbono e nitrogênio, que podem ser vistas como o análogo do grafeno quanto à estrutura geométrica, porém com composição atômica híbrida [5][6]). Um caso particular de dopagem, conhecida como dopagem substitucional, está representado na Figura 1.3, onde a substituição de átomos de carbono por átomos de fósforo e nitrogênio em nanotubos de carbono podem promover mudanças nas propriedades eletrônicas, de transporte e estruturais do sistema [7].

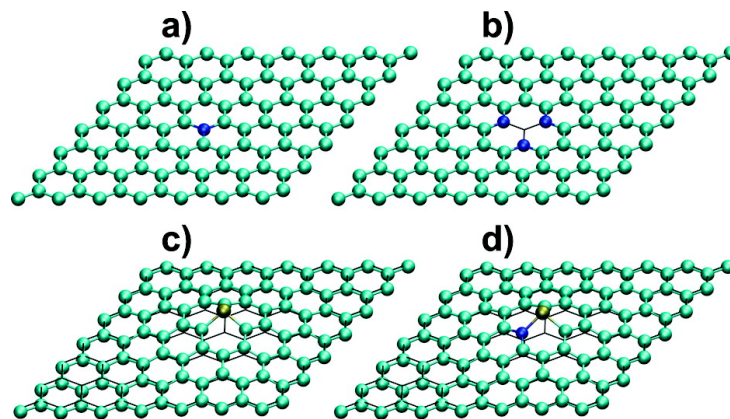


Figura 1.3: Representação atômica da dopagem substitucional. Em verde são representados os átomos de carbono, enquanto que em azul e amarelo temos as representações dos átomos de fósforo (P) e nitrogênio (N). Fonte: [7].

As mudanças físicas são feitas sob duas perspectivas: são inseridos defeitos estruturais ao longo da estrutura [8][9] - de modo que estes defeitos promovam uma mudança nas propriedades físicas do grafeno (na Figura 1.4 está ilustrado a geometria de um sistema composto por defeitos estruturais), e são propostos “cortes” em uma das direções do grafeno, a fim de se obter uma dimensão finita. A estrutura resultante é chamada de GNR (*Graphene Nanoribbons* - nanofitas de grafeno em inglês), a qual pode possuir diferentes propriedades eletrônicas dependendo da sua largura e da geometria de suas bordas[10][11] (tópico que será comentado com maior riqueza de detalhes no Capítulo 3).

Uma classe de estruturas que são obtidas a partir do grafeno, e que possuem uma geome-

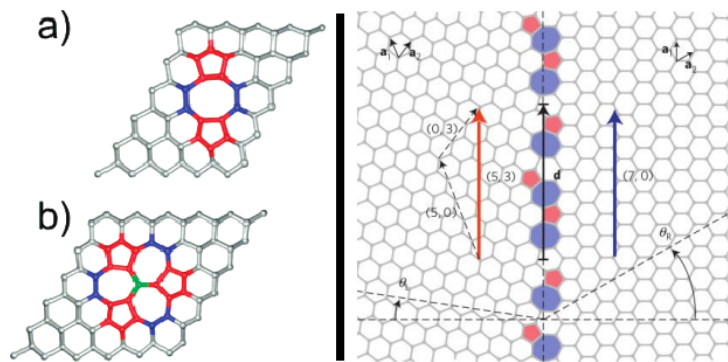


Figura 1.4: Representação geométrica de defeitos estruturais em sistemas baseados no grafeno. Em (a) há a formação de octágonos e pentágonos e em (b) o surgimento de heptágonos e pentágonos. Fonte: Adaptada das referências [8] e [9].

tria mais sinuosa quando comparada à GNR, são as GNW (*Graphene Nanowiggles* - nanofitas de grafeno de borda sinuosa, em inglês). Estas estruturas foram recentemente estudadas na literatura, mostrando que a multiplicidade de possíveis propriedades eletrônicas, que também dependem da largura e das bordas da estrutura, é ainda maior quando comparada às GNRs [12].

Os avanços experimentais, no sentido de se obter tais estruturas, encontram-se principalmente sob duas estratégias de síntese química. A perspectiva *Top - Down* e *Bottom - Up*. A primeira destas é obtida, por exemplo, a partir de uma folha de grafeno, onde é possível obter estruturas como GNRs e GNWs, através do "corte" desta folha [4]. A segunda perspectiva é feita, por exemplo, de tal maneira que, usando um substrato e condições ideais para a síntese, as nanofitas são obtidas pelo agrupamento de moléculas [4]. Apesar do sucesso destas duas rotas químicas de síntese, a comunidade científica encontra alguns problemas para fazer com que tais estruturas passem a servir de material base na confecção de dispositivos eletrônicos, uma vez que é muito difícil ter um alto controle quanto à geometria da estrutura e sua replicabilidade em larga escala.

A Figura 1.5 apresenta imagens de STM de sínteses experimentais de uma GNR (à esquerda) e uma GNW (à direita), sob a perspectiva *Bottom - up* [13]. À esquerda temos que, a partir de um precursor molecular composto por anéis aromáticos ligados a átomos de Bromo, com o aumento da temperatura é promovido ligações químicas entre as moléculas através da quebra da ligação com os átomos de Bromo. Aumentando-se ainda mais a temperatura há então a formação da GNR. O processo representado à direita acontece sob a mesma conjectura, porém com um diferente precursor molecular. Este precursor, que tem um formato de *Flake*, é responsável por promover a síntese da GNW.

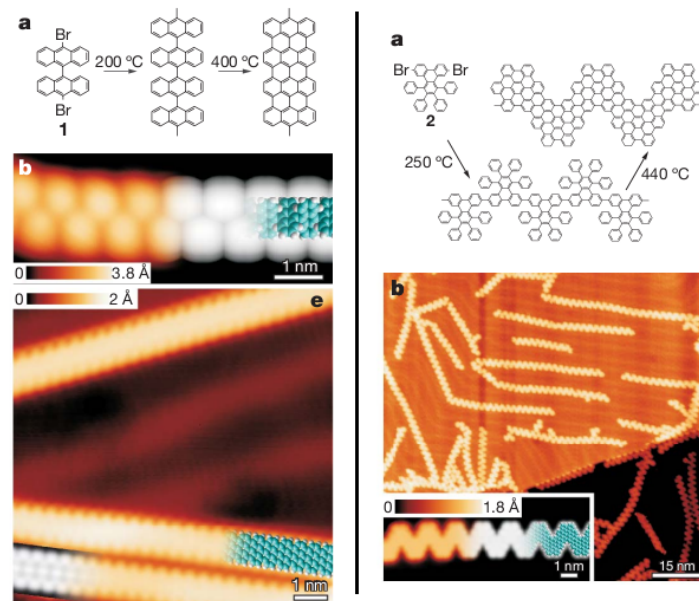


Figura 1.5: Imagens de STM de sínteses experimentais sob a perspectiva *Bottom - Up*. À esquerda tem-se a formação de uma GNR e à direita a formação de uma GNW. Fonte: [13].

Este trabalho tem como objetivo fazer um estudo teórico das propriedades eletrônicas e de transporte de sistemas semelhantes a GNWs através de simulações computacionais baseadas no método *Tight-Binding* com a inclusão de um *Hamiltoniano de Hubbard* (TBU) [12][14]. Esses sistemas podem ser vistos como GNWs com uma geometria ainda mais complexa, as quais denominamos de RGNWs (*Reflected Graphene Nanowiggles* – nanofitas de carbono de bordas sinuosas refletidas, em inglês), que consistem em GNWs justapostas lateralmente e podem apresentar diferentes estados magnéticos, que são determinados pelo alinhamento de *spin* nas bordas *zigzag* da estrutura. Em um primeiro momento, foram obtidas as estruturas eletrônicas para cada estado magnético da RGNW (como será descrito posteriormente). Em seguida, foram feitos os cálculos de transporte eletrônico para cada estado usando o formalismo de Landauer e as funções de Green [15] [16].

Os Capítulos subsequentes desta dissertação são divididos em cinco partes básicas - revisão da literatura, metodologia, estruturas gráficas, resultados e discussões e conclusões. O Capítulo de revisão da literatura é direcionado para os aspectos básicos que promovem a compreensão do método que será abordado ao longo desta dissertação - como é o caso das redes de *Bravais* e Recíproca e do teorema de Bloch. O Capítulo de metodologia aborda o problema da estrutura eletrônica de sólidos, tratando do problema eletrônico por meio do método *Tight -Binding*. Além disto apresentamos a metodologia de transporte eletrônico, sendo destacado o problema

---

físico de interesse e os formalismos que proporcionam a resolução deste - tais quais o método das Funções de Green e o formalismo de Landauer - Büttiker. No Capítulo 3 apresentamos as estruturas gráficas, com especial atenção para o grafeno e as estruturas que são obtidas a partir deste. Nos resultados e discussões são apresentados as estruturas eletrônicas e o transporte em RGNWs.

## 2 *Referencial Teórico*

Neste Capítulo iremos discutir conceitos relacionados às estruturas cristalinas e o problema eletrônico que envolve a dinâmica de um elétron em um sistema periódico. Para este fim, apresentaremos os conceitos de Rede de *Bravais*, Rede Recíproca e o Teorema de Bloch, que está relacionado à periodicidade destas redes. Também discutimos aspectos fundamentais que envolvem a dinâmica de um elétron em uma estrutura cristalina, bem como as aproximações que se fazem necessárias na análise e resolução deste problema.

### 2.1 Estrutura Cristalina

Um dos marcos do estudo da Física do Estado Sólido foi o descobrimento da difração dos raios X. A principal função da difração de raios X é determinar a estrutura atômica dos cristais [17]. Um cristal pode ser definido como a organização de átomos, moléculas ou íons de maneira a formar um padrão periódico em sua configuração espacial. Essa periodicidade é caracterizada pelas operações de simetria translacional do sistema, definindo o que chamamos de uma rede [17]. Portanto, para estudarmos a estrutura eletrônica de um cristal, precisamos conhecer as características da rede. É neste contexto que introduziremos os conceitos a seguir.

#### 2.1.1 Redes de Bravais

Uma rede de Bravais é um arranjo *infinito* de pontos dispostos regularmente no espaço, onde qualquer ponto da rede pode ser localizado de maneira única por um vetor do tipo

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

onde  $n_1$ ,  $n_2$  e  $n_3$  são números inteiros e  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os *vetores primitivos* da rede, que tem a propriedade de expandir o cristal a partir de uma célula básica através de operações de

translação. O exemplo mais simples de rede de Bravais em 3 dimensões é a rede cúbica simples (SC do inglês *simple cubic*), que é mostrada a seguir na Fig. 2.1.

Um outro conceito fundamental para a definição das redes de Bravais é o de célula de *Wigner-Seitz*, que pode ser obtida traçando vetores ligando a origem a pontos próximos da rede, traçando em seguida planos perpendiculares a estes vetores e que os interceptem nos seus pontos médios.

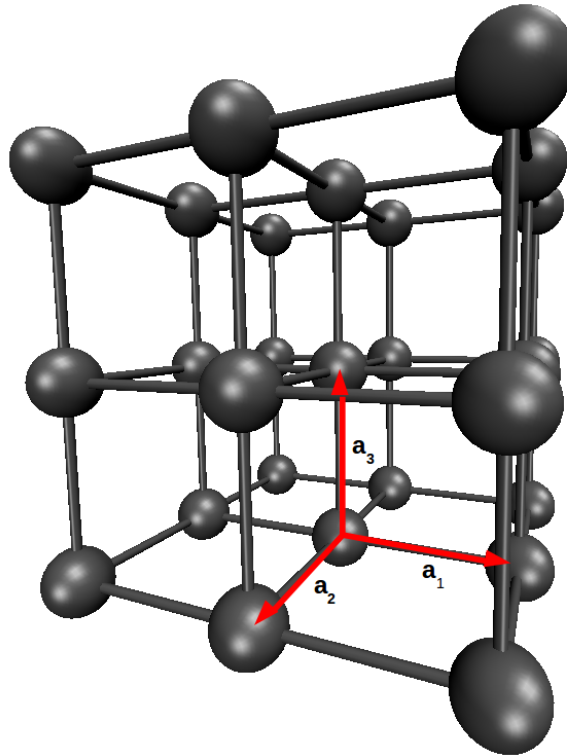


Figura 2.1: Geometria de uma rede cúbica simples - SC. Onde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  e  $\mathbf{a}_3$  são os vetores primitivos da rede.

## 2.1.2 Rede Recíproca

Um ponto chave a respeito da descrição do comportamento de elétrons em uma rede cristalina é associar o sistema ao seu respectivo espaço recíproco. A rede recíproca de uma dada rede cristalina é definida pelos vetores de onda  $\mathbf{K}$  que satisfazem à seguinte relação

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1, \quad (2.2)$$

onde  $\mathbf{R}$  é um vetor qualquer da rede de Bravais associada. Esta definição pode ser interpretada como o conjunto de vetores de onda cujas correspondentes ondas planas  $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$  possuem a

periodicidade da rede, ou seja:

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})}, \quad (2.3)$$

com  $\mathbf{r}$  um vetor qualquer do espaço real. A partir dos vetores da rede de Bravais podemos determinar os vetores da rede Recíproca. Os vetores da rede Recíproca podem ser dados por  $\mathbf{K} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3$ , de modo que os vetores  $\mathbf{a}_i$  e  $\mathbf{b}_i$  obedecem à seguinte relação  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , onde  $k_1$ ,  $k_2$  e  $k_3$  são números inteiros e  $\mathbf{b}_1$ ,  $\mathbf{b}_2$  e  $\mathbf{b}_3$  são os *vetores primitivos* da rede recíproca. Podemos mostrar que [17]:

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\ \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \end{cases} \quad (2.4)$$

Portanto, podemos construir o espaço da rede recíproca através das relações citadas. A rede recíproca é também uma rede de Bravais, pois possui simetria de translação.

Podemos facilmente mostrar pelas eqs. 2.4 que a rede recíproca associada a uma rede cúbica simples (Fig. 2.1) é também uma rede cúbica simples com vetores dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{i}}; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{j}}; \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{k}}. \quad (2.5)$$

A *1ª zona de Brillouin*, conceito de fundamental importância e que será mais explorado posteriormente, é dada pela célula de *Wigner-Seitz* [17] da rede recíproca. Usando este formalismo concluímos que a *1ª zona de Brillouin* para uma rede SC é um cubo de aresta  $\frac{2\pi}{a}$ .

### 2.1.3 Teorema de Bloch

Uma aproximação de fundamental importância para a Física do Estado Sólido é a aproximação de elétrons independentes, que consiste em considerar que os elétrons em uma rede não interagem entre si explicitamente. Esta interação é incluída de maneira indireta sob a forma de um potencial efetivo  $U(\mathbf{r})$  que contempla a periodicidade da rede, ou seja,  $U(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , como consequência da simetria translacional.



A equação de Schrödinger para o problema eletrônico, sob a perspectiva da aproximação de elétrons independentes, é dada por:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + U(\mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \varepsilon_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad (2.6)$$

de modo que  $\psi_n(\mathbf{r})$  é a autofunção eletrônica e os subíndices  $n$  estão relacionados às diferentes soluções da equação. Assim, a função de onda associada ao movimento do elétron obedece à seguinte relação:

$$|\psi_n(\mathbf{r})|^2 = |\psi_n(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2, \quad (2.7)$$

que na verdade é uma condição física imposta pela simetria de translação.

Podemos escolher  $\psi_n$  de tal maneira que a condição 2.7 seja satisfeita, logo

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

que é a forma funcional do Teorema de Bloch [17]. O termo  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  é uma função com a periodicidade da rede, o que nos permite, também, escrever o Teorema de Bloch sob a seguinte forma:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.8)$$

O Teorema de Bloch será de extrema importância para nosso problema, uma vez que a base utilizada para resolver a equação de Schrödinger irá satisfazer a equação 2.8 (como será mostrado mais adiante).

## 2.2 Estrutura Eletrônica de Sólidos

Afim de se conhecer as propriedades eletrônicas, térmicas, ópticas e estruturais (dentre outras) em um sistema cristalino, é necessário descrever a dinâmica dos elétrons em uma rede. Para tal precisamos resolver a equação de Schrödinger completa para o sistema em questão.

### 2.2.1 O Problema Eletrônico

A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema molecular é dada por:

$$\hat{H} \psi_n(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}) = \varepsilon_n \psi_n(\{\mathbf{R}_I; \mathbf{r}_i\}), \quad (2.9)$$

onde  $\mathbf{R}_I$  determina a posição do I-ésimo íon da rede, e  $\mathbf{r}_i$  do i-ésimo elétron. O operador  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano total do sistema e  $\psi$  são as autofunções.

O Hamiltoniano do sistema pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_{J \neq I} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

com  $\hbar$  sendo a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $M_I$  e  $m_e$  as massas dos íons e elétrons, respectivamente, e  $\epsilon_0$  a permissividade elétrica no vácuo. O primeiro e segundo termos são referentes à energia cinética dos íons e elétrons, respectivamente. Já o terceiro, quarto e quinto termo representam a interação entre íon-elétron, íon-íon e elétron-elétron, respectivamente.

A equação 2.9 é impossível de ser resolvida analiticamente, pois trata-se de um sistema de muitos corpos. É necessário fazer uso de algumas simplificações para tornar uma solução numérica possível, mesmo que aproximada.

Uma primeira aproximação é feita para desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Trata-se da aproximação de Born-Oppenheimer [18], que utiliza o fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons ( $M_I \gg m_e$ ). Se levarmos esta abordagem ao extremo, podemos supor

$$\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\mathbf{R}_I}^2 = 0, \quad (2.11)$$

reduzindo o problema ao movimento dos elétrons, adicionado de um termo constante (interação íon - íon) à energia eletrônica.

Podemos escrever o Hamiltoniano apenas com os termos

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_I \sum_i \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2.12)$$

As autofunções passam a ser dependentes apenas de  $\mathbf{r}_i$ , enquanto as coordenadas nucleares passam a ser tratadas como parâmetros.

Neste contexto, existem duas alternativas para se tratar problemas desta natureza. A primeira é por meio de métodos *ab initio*, tais como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e método Hartree - Fock [18], que consideram o Hamiltoniano do sistema com o perfil da equação 2.12. A segunda alternativa é utilizar o que se chama de métodos semi - empíricos, como o *Tight-Binding*, que consiste em construir o Hamiltoniano por meio de parâmetros.

## 3 Metodologia

Neste Capítulo apresentaremos alguns mecanismos necessários para a determinação de soluções de sistemas que apresentam simetria translacional, como o método *Tight-Binding* - estrutura eletrônica, funções de Green e formalismo de Landauer-Büttiker - transporte eletrônico.

### 3.1 Método *Tight - Binding*

O método *Tight - Binding* é uma das estratégias mais simples para se calcular a estrutura eletrônica de um sistema com um número muito grande de átomos. Aqui descreveremos os estados eletrônicos de um cristal por meio de uma combinação linear de funções de base tipo orbitais atômicos. Este procedimento para a expansão das funções de onda eletrônicas é conhecido como LCAO (do inglês *Local Combination of Atomic Orbitals*) [18].

As funções de base que utilizaremos serão compatíveis com o Teorema de Bloch, uma vez que estamos inseridos em um problema com simetria translacional. Uma função de base tipo de Bloch  $|\Phi_j^{\mathbf{k}}\rangle$  pode ser escrita como [19]

$$|\Phi_j^{\mathbf{k}}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\phi_j^{\mathbf{r}-\mathbf{R}}\rangle, \quad (3.1)$$

tal que  $|\phi_j^{\mathbf{r}-\mathbf{R}}\rangle$  são os orbitais atômicos. O índice  $j = 1, 2, \dots, n$  (onde  $n$  é o número de orbitais em uma célula unitária) enumera os orbitais em uma célula unitária e  $\mathbf{R}$  é o vetor da rede direta que localiza a célula unitária à qual o orbital pertence. Ainda,  $\mathbf{k}$  é um vetor qualquer do espaço recíproco.

Uma consequência extremamente importante do Teorema de Bloch é que, sendo  $\mathbf{K}$  o vetor da rede recíproca, os vetores  $|\Phi_j^{\mathbf{k}}\rangle$  e  $|\Phi_j^{\mathbf{k}+\mathbf{K}}\rangle$  representam o mesmo autoestado, mostrando que todos os valores de  $\mathbf{k}$  que correspondem a estados fisicamente distinguíveis podem ser inseridos

em uma mesma célula unitária da rede Recíproca [17]. Esta normalmente é escolhida como sendo a 1ª *zona de Brillouin*, e nela vai estar contida toda a informação eletrônica do sistema.

A equação de Schrödinger para o sistema é dada por:

$$\hat{H}|\Psi_i^{\mathbf{k}}\rangle = \varepsilon_i(\mathbf{k})|\Psi_i^{\mathbf{k}}\rangle, \quad (3.2)$$

de modo que os autoestados do sistema são obtidos como uma combinação linear dos  $|\Phi_j^{\mathbf{k}}\rangle$ :

$$|\Psi_i^{\mathbf{k}}\rangle = \sum_{j'=1}^n C_{ij'}|\Phi_{j'}^{\mathbf{k}}\rangle. \quad (3.3)$$

Para obtermos os valores  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$  de energia fazemos:

$$\varepsilon_i(\mathbf{k}) = \frac{\langle \Psi_i^{\mathbf{k}} | \hat{H} | \Psi_i^{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \Psi_i^{\mathbf{k}} | \Psi_i^{\mathbf{k}} \rangle}. \quad (3.4)$$

Substituindo a equação 3.3 na 3.4 e fazendo uma troca conveniente de índices temos que,

$$\varepsilon_i(\mathbf{k}) = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij} \langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | \hat{H} | \Phi_{j'}^{\mathbf{k}} \rangle}{\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij} \langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | \Phi_{j'}^{\mathbf{k}} \rangle}, \quad (3.5)$$

a partir da qual usaremos a seguinte notação:  $\langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | \hat{H} | \Phi_{j'}^{\mathbf{k}} \rangle = H_{j'j}(\mathbf{k})$  e  $\langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | \Phi_{j'}^{\mathbf{k}} \rangle = S_{j'j}(\mathbf{k})$ . Note que estes termos são elementos de matrizes  $n \times n$ . O primeiro é chamado de matriz de transferência, enquanto que o segundo termo se trata da matriz de *Overlap*.

Quando obtemos as matrizes  $H_{j'j}(\mathbf{k})$  e  $S_{j'j}(\mathbf{k})$  para um valor de  $\mathbf{k}$  qualquer, os coeficientes  $C_{ij'}$  deve ser otimizados para minimizar os valores de energia  $\varepsilon_j(\mathbf{k})$ . Portanto devemos tomar a derivada parcial da energia com relação a este coeficiente e igualar o resultado a zero.

$$\frac{\partial \varepsilon_i(\mathbf{k})}{\partial C_{ij'}} = \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij} H_{j'j}(\mathbf{k}) (\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij} S_{j'j}(\mathbf{k}))}{(\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij} S_{j'j}(\mathbf{k}))^2} - \frac{\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij} H_{j'j}(\mathbf{k}) (\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij} S_{j'j}(\mathbf{k}))}{(\sum_{j=1}^n \sum_{j'=1}^n C_{ij'}^* C_{ij} S_{j'j}(\mathbf{k}))^2} = 0. \quad (3.6)$$

Substituindo a equação 3.5 no segundo termo da equação 3.6 obtemos, após alguns cálculos simples:

$$\sum_j^n H_{j'j}(\mathbf{k})C_{ij} - \varepsilon_i(\mathbf{k}) \sum_j^n S_{j'j}C_{ij} = 0. \quad (3.7)$$

A equação 3.7 se trata de uma equação matricial, onde  $C_{ij}$  são vetores colunas e  $H_{j'j}(\mathbf{k})$  e  $S_{j'j}(\mathbf{k})$ , como já enfatizado anteriormente, são matrizes  $n \times n$ .

Escrevendo a equação 3.7 de maneira mais simples obtemos que

$$(H - \varepsilon_i(\mathbf{k})S)C_i = 0, \quad (3.8)$$

onde

$$C_i = \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix}.$$

Admitindo-se que o determinante da equação 3.8 deve ser nulo para que se obtenha soluções não-triviais, temos que

$$|H - \varepsilon_i(\mathbf{k})S| = 0. \quad (3.9)$$

Vamos agora determinar uma relação para se obter o termo  $H_{j'j}(\mathbf{k})$ , que é a matriz que representa o Hamiltoniano do sistema a partir das funções de base dos orbitais atômicos. Usaremos a seguinte notação:

$$H_{j'j}(\mathbf{k}) = H_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} = \langle \Phi_j^{\mathbf{k}} | \hat{H} | \Phi_j^{\mathbf{k}} \rangle. \quad (3.10)$$

Usando a equação 3.1 podemos escrever a equação anterior em termo dos orbitais ( $|\phi_j^{\mathbf{r}-\mathbf{R}}\rangle$ )

$$H_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_j^{\mathbf{r}-\mathbf{R}'} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \rangle, \quad (3.11)$$

de tal maneira que iremos transladar o sistema em  $j'$  e  $j$  por  $\mathbf{R}'$  (o que não deve alterar nenhuma configuração do sistema uma vez que temos simetria de translação associada a nosso problema). Portanto podemos escrever:

$$H_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}'-\mathbf{R}} \rangle, \quad (3.12)$$

onde  $\mathbf{0}$  denota uma célula unitária de referência.

Vamos agora propor  $\mathbf{R}' - \mathbf{R} = \mathbf{R}''$  de tal maneira que possamos escrever a seguinte equação:

$$\begin{aligned} H_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}''} \rangle, \\ H_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} &= \sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}''} \rangle; \mathbf{R}'' \rightarrow \mathbf{R}, \\ H_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}} \rangle. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Analizaremos agora a matriz de *Overlap* segundo a mesma metodologia aplicada para a matriz Hamiltoniana.

$$\begin{aligned} S_{j'j}(\mathbf{k}) &= S_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} = \langle \Phi_{j'}^{\mathbf{k}} | \Phi_j^{\mathbf{k}} \rangle, \\ S_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}-\mathbf{R}'} | \phi_j^{\mathbf{r}-\mathbf{R}} \rangle; \mathbf{R}'' = \mathbf{R}' - \mathbf{R}, \\ S_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{R}''} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}''} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}''} \rangle, \\ S_{(\mathbf{k},j'),(\mathbf{k},j)} &= \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \langle \phi_{j'}^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}} \rangle. \end{aligned} \quad (3.14)$$

Tanto o termo  $H_{(\mathbf{k}',j'),(\mathbf{k},j)}$  quanto o termo  $S_{(\mathbf{k}',j'),(\mathbf{k},j)}$  são bloco-diagonais, tal que em cada bloco temos uma matriz  $n \times n$  para cada valor de  $k$  ao longo da 1ª zona de Brillouin. Podemos reescrever a equação 3.8 em forma matricial,

$$\left\{ \left( \begin{array}{cccc} H(k_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & H(k_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & H(k_n) \end{array} \right) - \varepsilon_i(\mathbf{k}) \left( \begin{array}{cccc} S(k_1) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & S(k_2) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & S(k_n) \end{array} \right) \right\} \begin{pmatrix} C_{i1} \\ C_{i2} \\ \vdots \\ C_{in} \end{pmatrix} = 0.$$

Se considerarmos bases ortogonais, então a matriz de *Overlap* passa a ser a Identidade ( $I$ ).

O nosso problema agora se trata de resolver uma equação secular, como a equação 3.9, para cada valor de  $k$  e obter os autovalores de energia  $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ . Finalmente podemos escrever

$$|H - \varepsilon_i(\mathbf{k})I| = \begin{cases} |H(\mathbf{k}_1) - \varepsilon(\mathbf{k}_1)I| = 0 \\ |H(\mathbf{k}_2) - \varepsilon(\mathbf{k}_2)I| = 0 \\ \vdots \\ |H(\mathbf{k}_n) - \varepsilon(\mathbf{k}_n)I| = 0 \end{cases}. \quad (3.15)$$

Obtivemos nas equações anteriores o termo  $\langle \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{r}+\mathbf{R}} \rangle$ , que para este método equivale a um parâmetro a ser determinado. Este termo é chamado de parâmetro de *hopping*.

## 3.2 Hamiltoniano de Hubbard

Nesta seção iremos introduzir o Hamiltoniano de Hubbard. Este termo, que é adicionado ao Hamiltoniano *Tight-Binding* do sistema, é geralmente usado quando há o envolvimento de fenômenos de polarização de *spin* [20]. Este método descreve de maneira simples a interação entre elétrons que ocupam um mesmo sítio - interação *on site*.

Podemos expressar o Hamiltoniano de Hubbard  $\hat{H}_u$  por

$$\hat{H}_u = U \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma} \hat{n}_{i,\sigma} \hat{n}_{i,-\sigma}, \quad (3.16)$$

de modo que  $U$  é um parâmetro que representa o quão forte é a repulsão coulombiana *on site*,  $\hat{n}_{i,\sigma}$  e  $\hat{n}_{i,-\sigma}$  são os operadores densidade,  $n$  é o número de sítios da rede e  $\sigma$  e  $-\sigma$  representam *spins* de orientação oposta.

Podemos agora relacionar o operador densidade por meio de seu desvio da média ou flutuação,  $\delta \hat{n}_{i,\sigma} = \hat{n}_{i,\sigma} - \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle$ , e substituir o termo  $\hat{n}_{i,\sigma}$  na equação 3.16. Podemos obter que



$$\hat{H}_u = U \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma} (\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle - \delta \hat{n}_{i,\sigma}) (\langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle - \delta \hat{n}_{i,-\sigma})$$

$$\hat{H}_u = U \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma} (\langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle - \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \delta \hat{n}_{i,-\sigma} - \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle \delta \hat{n}_{i,\sigma} + \delta \hat{n}_{i,\sigma} \delta \hat{n}_{i,-\sigma}). \quad (3.17)$$

Se assumirmos ainda que esta flutuação é bem pequena, podemos desprezar o último termo da equação 3.17. Podemos então escrever o Hamiltoniano de Hubbard, usando a equação 3.16, como

$$\hat{H}_u = U \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma} (\hat{n}_{i,\sigma} \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle + \hat{n}_{i,-\sigma} \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle - \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle). \quad (3.18)$$

A equação 3.18 é conhecida como aproximação de campo médio e só pode ser determinada por meio de um ciclo auto consistente de tal maneira que a densidade média de *spin* é iniciada através de uma escolha arbitrária [20].

O ciclo de autoconsistência é expresso por meio de um cálculo numérico que, para nosso problema, consiste em inicializar um valor para as ocupações eletrônicas. Por meio da resolução da equação de Schrödinger calcula-se os valores de saída para os termos de Hubbard, de modo que, se os valores de saída estão dentro de um limite de tolerância com relação aos valores de entrada, dizemos que o cálculo é autoconsistente. Se não, através de uma combinação de soluções anteriores, iniciamos novamente o ciclo. Para ilustrar o ciclo de autoconsistência apresentamos a figura 3.1.

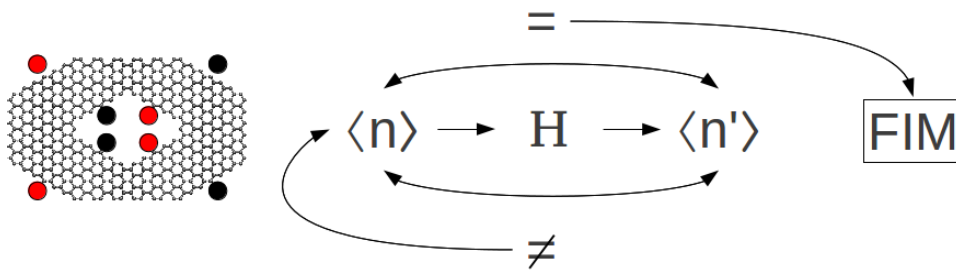


Figura 3.1: Representação esquemática do ciclo de autoconsistência. DE modo que  $\langle n \rangle$  representa a densidade de estado de entrada para os termos de Hubbard e  $\langle n' \rangle$  representa as densidades de estado de saída.

Com o Hamiltoniano eletrônico já determinado, *Tight-Binding* + Hubbard, agora temos que resolver o sistema de equações 3.15, desta forma determinando as bandas de energia para

o sistema. Passaremos agora a apresentar o transporte eletrônico, que é a segunda parte do trabalho.

### 3.3 Transporte eletrônico

Nas seções anteriores discutimos acerca dos métodos que possibilitam a determinação da estrutura eletrônica de sistemas moleculares, possibilitando desta maneira a obtenção das Bandas de Energia e Hamiltoniano destes sistemas. Nesta seção iremos apresentar a metodologia referente à segunda parte de nosso trabalho. Trata-se do transporte eletrônico.

#### 3.3.1 Sistema físico de interesse

O sistema físico de interesse em um cálculo de transporte eletrônico é composto por uma região central espalhadora (condutor central) acoplado a terminais tal como a Figura 3.2. A ideia básica é calcular a probabilidade de um dado elétron sair de um terminal, sendo espalhado pelo condutor central, e se propagar em outro terminal [16].

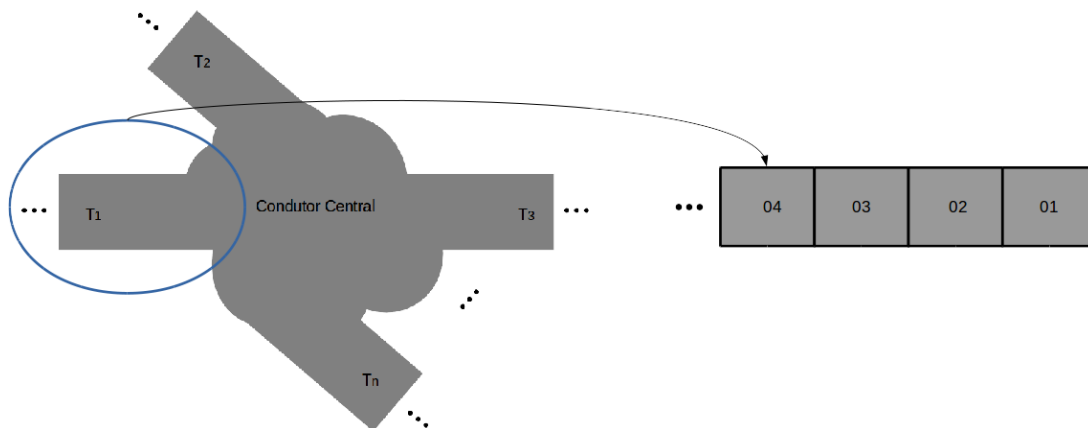


Figura 3.2: Representação básica de um sistema de transporte eletrônico. Onde  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  e  $T_n$  são os terminais semi infinitos deste sistema.

Os terminais, que são sistemas semi-infinitos, podem ser vistos como sendo compostos por uma célula básica que é repetida ao longo de uma dada direção, como mostra a Figura 3.2. Portanto atende às definições de sistema periódico descritos nas seções anteriores.

### 3.3.2 Funções de Green

Um método bastante usado para resolver problemas que envolvem teoria de espalhamento é o método das funções de Green. Nesta seção serão apresentados os formalismos básicos referentes às funções de Green para o problema do transporte.

A função de Green retardada, em forma matricial,  $\mathbf{G}^R$  [21] é definida tal que

$$[(\varepsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]\mathbf{G}^R = \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{G}^R = [(\varepsilon + i\eta)\mathbf{I} - \mathbf{H}]^{-1}, \quad (3.19)$$

onde  $\varepsilon$  é a energia,  $\eta$  é um parâmetro pequeno e positivo,  $\mathbf{I}$  é a matriz identidade e  $\mathbf{H}$  é a matriz Hamiltoniana. A quantidade  $i\eta$  é adicionada para garantir causalidade [16].

Iremos agora escrever a matriz Hamiltoniana considerando um sistema de dois terminais, explicitando as diferentes partes que compõem o problema. A matriz Hamiltoniana pode ser escrita como:

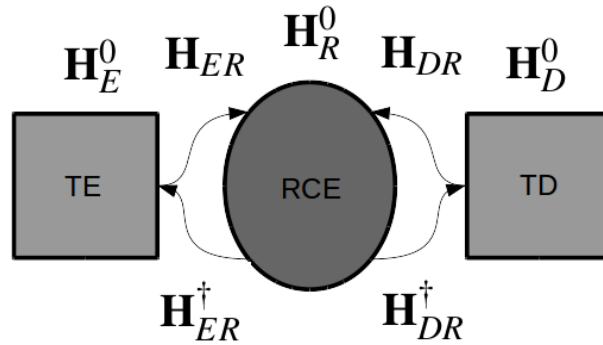


Figura 3.3: Descrição geométrica dos termos da matriz  $\mathbf{H}$  para o sistema de transporte.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_E^0 & \mathbf{H}_{ER} & \mathbf{0} \\ \mathbf{H}_{ER}^\dagger & \mathbf{H}_R^0 & \mathbf{H}_{DR}^\dagger \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{DR} & \mathbf{H}_D^0 \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

onde cada termo acima é um bloco da matriz  $\mathbf{H}$ . Os termos  $\mathbf{H}_E^0$ ,  $\mathbf{H}_D^0$  e  $\mathbf{H}_R^0$  representam o Hamiltoniano para o terminal esquerdo, para o terminal direito e a região central isolados, respectivamente; os termos  $\mathbf{H}_{ER}$  e  $\mathbf{H}_{DR}$  representam a interação entre os terminais esquerdo e direito com a região central, respectivamente, e finalmente os termos  $\mathbf{H}_{ER}^\dagger$  e  $\mathbf{H}_{DR}^\dagger$  representam a interação entre a região central e o terminal esquerdo e direito, respectivamente.

Usando a definição apresentada na equação 3.19, obtemos a seguinte equação

$$\begin{pmatrix} EI - \mathbf{H}_E^0 & -\mathbf{H}_{ER} & \mathbf{0} \\ -\mathbf{H}_{ER}^\dagger & EI - \mathbf{H}_R^0 & -\mathbf{H}_{DR}^\dagger \\ \mathbf{0} & -\mathbf{H}_{DR} & EI - \mathbf{H}_D^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{G}_E & \mathbf{G}_{ER} & \mathbf{0} \\ \mathbf{G}_{RE} & \mathbf{G}_R & \mathbf{G}_{RD} \\ \mathbf{0} & \mathbf{G}_{DR} & \mathbf{G}_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

onde  $E = \varepsilon + i\eta$ . Os subíndices de  $\mathbf{G}$  possuem o mesmo significado dos subíndices que descrevem  $\mathbf{H}$ , apresentados anteriormente. Da solução da equação anterior obtemos as seguintes relações:

$$\begin{cases} \mathbf{G}_{ER} = (EI - \mathbf{H}_E^0)^{-1} \mathbf{H}_{ER} \mathbf{G}_S \\ \mathbf{G}_{DR} = (EI - \mathbf{H}_D^0)^{-1} \mathbf{H}_{DR} \mathbf{G}_S \\ -\mathbf{H}_{ER} \mathbf{G}_{ED} + (EI - \mathbf{H}_R^0) \mathbf{G}_R - \mathbf{H}_{DR} \mathbf{G}_{DR} = \mathbf{I} \end{cases}. \quad (3.22)$$

Substituindo as duas primeiras equações na terceira, obtemos a forma final para a função de Green retardada para a região central (condutor central),

$$\mathbf{G}_R = (EI - \mathbf{H}_R^0 - \sum_E - \sum_D)^{-1}, \quad (3.23)$$

de maneira que  $\sum_E = \mathbf{H}_{ER}^\dagger (EI - \mathbf{H}_E^0)^{-1} \mathbf{H}_{ER}$  e  $\sum_D = \mathbf{H}_{DR}^\dagger (EI - \mathbf{H}_D^0)^{-1} \mathbf{H}_{DR}$ . Estes termos são denominados de autoenergias dos terminais. Podemos ainda propor que  $\mathbf{G}_E^{0R} = (EI - \mathbf{H}_E^0)^{-1}$  e  $\mathbf{G}_D^{0R} = (EI - \mathbf{H}_D^0)^{-1}$ , e estes são dependentes da solução do Hamiltoniano para os terminais isolados. Além disto toda a influência dos terminais na região central está contida em  $\sum$ .

### 3.3.3 Método iterativo - Função de Green de superfície de um eletrodo

Vimos na seção precedente que, para definirmos a função de Green de um condutor central (região central de espalhamento), precisamos definir as autoenergias de contato  $\sum_E$  e  $\sum_D$ . Sendo estas dependentes dos termos de acoplamento entre os terminais e o condutor central e também da solução da função de Green para os terminais isolados. Nesta seção iremos descrever o método que nos permite obter tal termo, proposto em [22].

Podemos escrever o Hamiltoniano para um terminal qualquer da seguinte maneira

$$\mathbf{H}_n^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{00}^n & \mathbf{H}_{01}^n & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{H}_{01}^{\dagger n} & \mathbf{H}_{11}^n & \mathbf{H}_{12}^n & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{12}^{\dagger n} & \mathbf{H}_{22}^n & \mathbf{H}_{23}^n & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.24)$$

onde  $n = E, D$  ( $E$  para esquerdo e  $D$  para o direito - seguindo a mesma notação anterior). O significado físico de cada termo é ilustrado na Figura 3.4. Usamos na construção deste Hamiltoniano a condição de *principal layer* (camada principal) [22], que considera apenas a interação entre células vizinhas. Além disso consideramos também que  $\mathbf{H}_{00}^n = \mathbf{H}_{11}^n = \dots = \mathbf{H}_{ii}^n$ ,  $\mathbf{H}_{01}^n = \mathbf{H}_{12}^n = \dots = \mathbf{H}_{i,i+1}^n$  e  $\mathbf{H}_{01}^{\dagger n} = \mathbf{H}_{12}^{\dagger n} = \dots = \mathbf{H}_{i,i+1}^{\dagger n}$ , baseados na periodicidade do sistema.

Podemos agora propor que a função de Green retardada para o terminal é dada por

$$\mathbf{G}_n^{0R} = (E\mathbf{I} - \mathbf{H}_n^0)^{-1} \quad (3.25)$$

de modo que  $E = \varepsilon + i\eta$  e  $\varepsilon$  são definidas como na seção anterior.

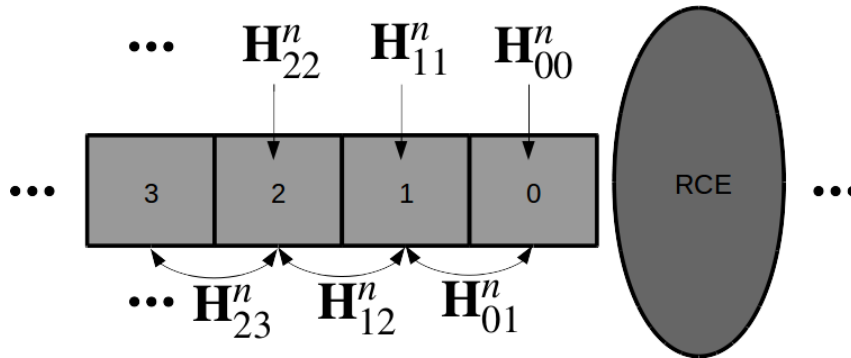


Figura 3.4: Descrição geométrica do significado físico dos termos do Hamiltoniano no terminal.

A equação 3.25 nos permite escrever a seguinte relação

$$\begin{pmatrix} E_n - \mathbf{H}_{00}^n & -\mathbf{H}_{01}^n & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ -\mathbf{H}_{01}^{\dagger n} & E_n - \mathbf{H}_{11}^n & -\mathbf{H}_{12}^n & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & -\mathbf{H}_{12}^{\dagger n} & E_n - \mathbf{H}_{22}^n & -\mathbf{H}_{23}^n & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{G}_{00}^n & \mathbf{G}_{01}^n & \mathbf{G}_{02}^n & \mathbf{G}_{03}^n & \dots \\ \mathbf{G}_{10}^n & \mathbf{G}_{11}^n & \mathbf{G}_{12}^n & \mathbf{G}_{13}^n & \dots \\ \mathbf{G}_{20}^n & \mathbf{G}_{21}^n & \mathbf{G}_{22}^n & \mathbf{G}_{23}^n & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{0} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix},$$

de modo que é possível escrever o seguinte sistema de equações

$$\begin{cases} (E_n \mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}^n) \mathbf{G}_{00}^n = \mathbf{H}_{01}^n \mathbf{G}_{10}^n + \mathbf{I} \\ (E_n \mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}^n) \mathbf{G}_{x0}^n = \mathbf{H}_{10}^n \mathbf{G}_{x-1,0}^n + \mathbf{H}_{10}^n \mathbf{G}_{x+1,0}^n \end{cases} \quad (3.26)$$

tal que  $x = 1, 2, \dots$  representando as linhas da primeira matriz do primeiro membro da equação anterior.

Iremos agora propor alguns passos para a obtenção da função de green de superfície (termo  $\mathbf{G}_{00}^n$ ), mostrando que mesmo que a matriz  $\mathbf{G}_n^{0R}$  seja a princípio infinita (e portanto impossível de ser invertida) podemos escrevê-la de maneira a possibilitar a determinação de  $\mathbf{G}_{00}^n$ .

O primeiro passo consiste em fixar  $x = 1$  na segunda equação do sistema de equações 3.26 e substituir o valor de  $\mathbf{G}_{10}^n$  na primeira equação. Obtemos portanto que

$$(E_n \mathbf{I} - \mathbf{E}_n^{1s}) = \mathbf{I} + \alpha_n^1 \mathbf{G}_{20}^n, \quad (3.27)$$

de modo que  $\mathbf{E}_n^{1s} = \mathbf{H}_{00}^n + \mathbf{H}_{01}^n (E_n \mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}^n)^{-1} \mathbf{H}_{10}^n$  e  $\alpha_n^1 = \mathbf{H}_{01}^n (E_n \mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}^n)^{-1} \mathbf{H}_{10}^n$ .

Agora faremos procedimento análogo, porém fazendo  $x \rightarrow x \pm 1$  na segunda equação do sistema 3.26 e substituindo os valores encontrados na própria equação. Portanto obtemos que

$$(E_n \mathbf{I} - \mathbf{E}_n^1) \mathbf{G}_{x0}^n = \beta_n^1 \mathbf{G}_{x-2,0}^n + \alpha_n^1 \mathbf{G}_{x+2,0}^n, \quad (3.28)$$

onde  $\mathbf{E}_n^1 = \mathbf{E}_n^{1s} + \mathbf{H}_{10}^n (E_n \mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}^n)^{-1} \mathbf{H}_{01}^n$  e  $\beta_n^1 = \mathbf{H}_{10}^n (E_n \mathbf{I} - \mathbf{H}_{00}^n)^{-1} \mathbf{H}_{10}^n$ . Fazendo agora  $x \pm 2x$  na equação 3.28 obtemos que

$$(E_n \mathbf{I} - \mathbf{E}_n^1) \mathbf{G}_{2x,0}^n = \beta_n^1 \mathbf{G}_{2(x-1),0}^n + \alpha_n^1 \mathbf{G}_{2(x+1),0}^n, \quad (3.29)$$

desta maneira o sistema de equações 3.26 passa a ter um análogo nas equações 3.28 e 3.29.

O que propomos com este passo foi um sistema fictício, referente ao sistema original, no qual sua periodicidade foi dobrada, ou seja, a relação de recorrência agora engloba uma periodicidade de duas células unitárias do sistema original. O Hamiltoniano deste novo sistema fictício pode ser escrito

$$\mathbf{H}_{1n}^0 = \begin{pmatrix} \mathbf{E}_n^{1s} & \alpha_n^1 & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \dots \\ \beta_n^1 & \mathbf{E}_n^1 & \alpha_n^1 & \mathbf{0} & \dots \\ \mathbf{0} & \beta_n^1 & \mathbf{E}_n^1 & \alpha_n^1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (3.30)$$

onde o subíndice 1 em  $\mathbf{H}_{1n}^0$  denota que este Hamiltoniano foi obtido da primeira iteração.

Os passos são repetidos de maneira análoga à anterior. O sistema desse novo passo iterativo deverá ter a periodicidade quadruplicada com relação ao sistema original (ou seja, dobrada com relação ao primeiro sistema fictício). A ideia agora é continuar fazendo estes passos iterativos até que os valores de  $\alpha_n^m$  e  $\beta_n^m$  (onde  $m$  representa o  $m$ -ésimo passo iterativo) sejam pequenos o suficiente para serem considerados nulos. Deste maneira podemos escrever a função de Green de superfície como

$$\mathbf{G}_{00}^n = (E_n \mathbf{I} - \mathbf{E}_n^{ms})^{-1}, \quad (3.31)$$

que são exatamente as matrizes que irão determinar as autoenergias de contato  $\Sigma_E$  e  $\Sigma_D$  para podermos escrever a função de Green do condutor central. Estas matrizes foram identificadas na seção anterior por  $\mathbf{G}_E^{0R}$  e  $\mathbf{G}_D^{0R}$  para os terminais esquerdo e direito, respectivamente.

### 3.3.4 Formalismo de Landauer-Büttiker

Iremos agora descrever o formalismo de Landauer-Büttiker, a fim de podermos definir um método para obtermos as propriedades de transporte eletrônico de nosso sistema, em termos das funções de Green.

A equação de Landauer-Büttiker para a condutância ( $\mathbf{G}(E)$ ) é dada por meio da seguinte relação

$$\mathbf{G}(E) = \frac{2e^2}{h} \mathbf{T}(E) \quad (3.32)$$

onde  $e$  é a carga eletrônica,  $h$  a constante de Planck e o termo  $\mathbf{T}(E)$  representa a transmitância do sistema. Vamos agora propor uma maneira para determinar a transmitância e, consequentemente, a condutância eletrônica.

Para relacionar este formalismo com o de funções de Green, podemos escrever a equação de Schrödinger para um sistema de dois terminais acoplados à um condutor central tal que

$$\begin{pmatrix} \mathbf{H}_E^0 & \mathbf{H}_{ER} & \mathbf{0} \\ \mathbf{H}_{ER}^\dagger & \mathbf{H}_R^0 & \mathbf{H}_{DR}^\dagger \\ \mathbf{0} & \mathbf{H}_{DR} & \mathbf{H}_D^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \psi_E \\ \psi_R \\ \psi_D \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \psi_E \\ \psi_R \\ \psi_D \end{pmatrix}, \quad (3.33)$$

de maneira que  $\psi_E$ ,  $\psi_R$  e  $\psi_D$ , representam as autofunções do terminal esquerdo, do condutor central e do terminal direito, respectivamente.

Iremos agora propor que as autofunções num terminal qualquer, consideraremos o esquerdo por exemplo, é dada por  $\psi_E = \psi_E^0 + \psi_E^1$  [21], de modo que  $\psi_E^0$  são as autofunções para o Hamiltoniano do terminal isolado ( $\mathbf{H}_E^0$ ) e  $\psi_E^1$  pode ser visto como uma perturbação devido ao acoplamento com o restante do sistema.

Substituindo na equação de Schrödinger acima, e utilizando as considerações do parágrafo anterior podemos escrever cada uma das autofunções como função de  $\psi_E^0$ , tal que [21]

$$\begin{cases} \psi_E = (\mathbf{I} - \mathbf{G}_E^{0R} \mathbf{H}_{ER} \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger) \psi_E^0 \\ \psi_D = \mathbf{G}_D^{0R} \mathbf{H}_{DR} \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger \psi_E^0 \\ \psi_R = \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger \psi_E^0 \end{cases}, \quad (3.34)$$

de modo que  $\mathbf{G}_R^R$  é a função de Green retardada relacionada à região central e que contém as autoenergias de contato.

Podemos agora calcular o vetor densidade de corrente do terminal ( $i = E, D$ ) para a região central (R) por meio da equação

$$\mathbf{J}_i = \frac{ie}{\hbar} (\psi_i^\dagger \mathbf{H}_{iR} \psi_R - \psi_R^\dagger \mathbf{H}_{iR}^\dagger \psi_i). \quad (3.35)$$

Adequando a nosso problema temos que

$$\mathbf{J}_E = -\mathbf{J}_D = -\frac{ie}{\hbar} (\psi_D^\dagger \mathbf{H}_{DR} \psi_R - \psi_R^\dagger \mathbf{H}_{DR}^\dagger \psi_D), \quad (3.36)$$

de modo que, se usarmos as equações 3.34, podemos obter a densidade de corrente transmitida do terminal esquerdo para a região central espalhadora. Ou seja,

$$\mathbf{J}_E = \frac{e}{\hbar} (\psi_E^{0\dagger} \mathbf{H}_{ER} \mathbf{G}_R^{R\dagger} \Gamma_D \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger \psi_E^0), \quad (3.37)$$



tal que  $\Gamma_D = i\mathbf{H}_{DR}^\dagger(\mathbf{G}_D^{0D} - \mathbf{G}_D^{0D\dagger})\mathbf{H}_{DR}$ . O fator  $\Gamma_D$  depende exclusivamente do acoplamento entre o terminal  $D$  e a região central espalhadora.

Finalmente, a corrente total que passa através de um terminal para a região central é dada por meio da equação  $\mathbf{I} = \sum_\lambda \mathbf{J}_\lambda f_\lambda(E_\lambda)$ , onde  $f_\lambda(E_\lambda)$  é a função distribuição de Fermi-Dirac. Podemos portanto escrever a corrente total por meio da equação

$$\mathbf{I} = \sum_\lambda \frac{e}{\hbar} (\psi_{E\lambda}^{0\dagger} \mathbf{H}_{ER} \mathbf{G}_R^{R\dagger} \Gamma_D \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger \psi_{E\lambda}^0) f_\lambda(E_\lambda). \quad (3.38)$$

Por outro lado é bem conhecido que a corrente total em termos da transmitância é obtida por meio da relação  $I = \frac{e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E) f(E) dE$ . Portanto, por comparação com a equação anterior, podemos determinar a transmitância para nosso problema, tal que

$$\begin{aligned} \mathbf{T}(E) &= 2\pi \sum_\lambda \delta(E - E_\lambda) (\psi_{E\lambda}^{0\dagger} \mathbf{H}_{ER} \mathbf{G}_R^{R\dagger} \Gamma_D \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger \psi_{E\lambda}^0), \\ \mathbf{T}(E) &= \sum_\delta [\psi_\delta^\dagger \mathbf{G}_R^{R\dagger} \Gamma_D \mathbf{G}_R^R \mathbf{H}_{ER}^\dagger (2\pi \sum_\lambda \delta(E - E_\lambda) \psi_{E\lambda}^0 \psi_{E\lambda}^{0\dagger}) \mathbf{H}_{ER} \psi_\delta], \end{aligned} \quad (3.39)$$

onde após alguns desenvolvimentos algébricos obtemos a transmitância com o seguinte perfil [21]:

$$\mathbf{T}(E) = Tr(\Gamma_E \mathbf{G}_R^A \Gamma_D \mathbf{G}_R^R), \quad (3.40)$$

de modo que  $\mathbf{G}_R^A = \mathbf{G}_R^{R\dagger}$ , que é definida como função de Green avançada (a definição é a mesma da equação 3.19 trocando  $i\eta$  por  $-i\eta$ ). Os termos  $\Gamma_E$  e  $\Gamma_D$  são referentes ao acoplamento entre terminal esquerdo e direito, respectivamente, com a região central espalhadora.

Obtemos desta maneira, uma forma de representar a transmissão, utilizando o formalismo das funções de Green, que é bastante conveniente na aplicação em cálculos numéricos; o que é o objetivo deste trabalho.

## 4 *Estruturas grafíticas*

Neste Capítulo iremos discutir a respeito da geometria e propriedade físicas de sistemas compostos de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  (ver apêndice A). Na primeira seção iremos detalhar algumas destas propriedades para o grafeno. Em seguida iremos discutir a respeito destas mesmas propriedades para algumas estruturas que podem ser vistas como estruturas derivadas do grafeno. Veremos como as características geométricas, dentre outras, podem influenciar as propriedades físicas destas estruturas.

Apresentaremos ainda neste Capítulo, antes de iniciarmos a abordagem das estruturas derivadas do grafeno, uma seção referente aos cálculos numéricos para a obtenção dos resultados que serão apresentados neste trabalho.

### 4.1 Grafeno

O grafeno, como já comentado anteriormente, é um sistema que vem sendo bastante estudado pela comunidade científica por possuir propriedades físicas importantes, como baixa resistência de contato e alta mobilidade eletrônica [4]. Aqui discutiremos sua estrutura eletrônica à luz dos métodos descritos no Capítulo anterior.

#### 4.1.1 Estrutura cristalina do Grafeno

O grafeno pode ser representado por um plano de átomos de carbono ligados entre si em formato hexagonal e dimensões infinitas (quando comparadas às distâncias interatômicas (1.42 Å)) como mostrado na Fig. 4.1 [20]. O grafeno é composto por duas redes de Bravais 2D triangulares interpenetradas, onde o átomo 1 pertence a uma rede e o 2 pertence à outra. Os vetores primitivos da rede real, em nosso esquema, são dados por:

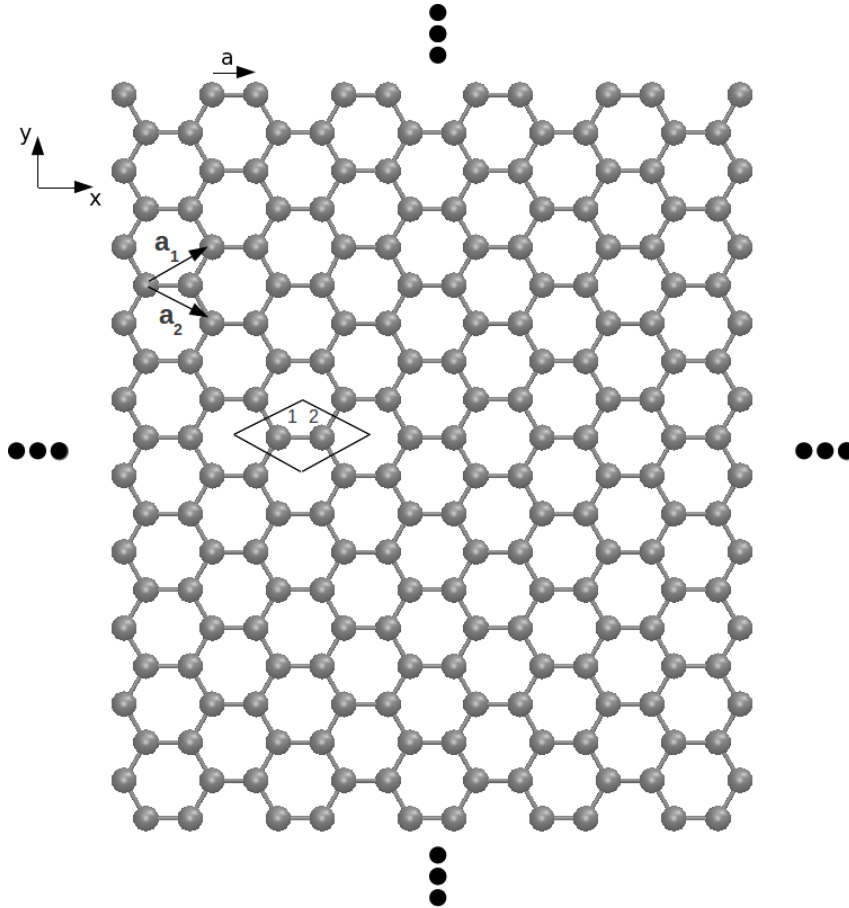


Figura 4.1: Relações geométricas no grafeno.

$$\begin{cases} \mathbf{a}_1 = \frac{3a}{2}\hat{i} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{j} \\ \mathbf{a}_2 = \frac{3a}{2}\hat{i} - \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{j} \end{cases} \quad (4.1)$$

Utilizando as relações entre os vetores da rede real e recíproca,  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , podemos mostrar que os correspondentes vetores primitivos da rede recíproca são dados por:

$$\begin{cases} \mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}\hat{i} + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{j} \\ \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}\hat{i} - \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}\hat{j} \end{cases} \quad (4.2)$$

O ângulo de formação entre os vetores primitivos da rede recíproca são dados pela relação

$$\cos \alpha = \frac{\mathbf{b}_1 \cdot \mathbf{b}_2}{|\mathbf{b}_1| \cdot |\mathbf{b}_2|} = 120^\circ, \quad (4.3)$$

ficando claro que a célula de *Wigner-Seitz* para a rede recíproca (1ª zona de *Brillouin*) também é um hexágono, porém rotacionado em 30 graus com relação à célula de *Wigner-Seitz* da rede real - para ver este resultado basta calcular o ângulo entre  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{b}_1$ , por exemplo.

### 4.1.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno - Método *Tight-Binding*

Para determinarmos a estrutura eletrônica do grafeno, via método *Tight-Binding*, vamos fazer algumas considerações preliminares. A primeira destas é a de que iremos considerar uma função de base por sítio ( $|\phi_j^{\mathbf{R}}\rangle$ ), em nosso método. Esta função corresponde a uma componente do orbital  $p$  perpendicular ao plano de ligação dos átomos na rede hexagonal do grafeno. Além disso, temos duas funções de base por célula unitária e estas são ortogonais ( $\langle\phi_j^{\mathbf{R}}|\phi_j^{\mathbf{R}}\rangle = 0$ ).

Usaremos ainda as seguintes condições para que possamos escrever os elementos da matriz Hamiltoniano como parâmetros

$$\langle\phi_{j'}^{\mathbf{0}}|\hat{H}|\phi_j^{\mathbf{R}}\rangle = \begin{cases} -\gamma, & \text{se } (j', \mathbf{0}), (j, \mathbf{R}) \text{ são primeiros vizinhos} \\ \epsilon_0, & \text{se } (j', \mathbf{0}), (j, \mathbf{R}) \text{ são iguais} \\ 0, & \text{se } (j', \mathbf{0}), (j, \mathbf{R}) \text{ satisfazem qualquer outra relação} \end{cases}, \quad (4.4)$$

tal que  $\gamma$  é o parâmetro de *Hopping* e se relaciona com a probabilidade de um elétron "saltar" entre sítios da rede e  $\epsilon_0$  é a energia de sítio.

O Hamiltoniano é dado por

$$H = \begin{pmatrix} H_{11}^{\mathbf{k}} & H_{12}^{\mathbf{k}} \\ H_{21}^{\mathbf{k}} & H_{22}^{\mathbf{k}} \end{pmatrix} \quad (4.5)$$

onde os termos  $H_{j,j}^{\mathbf{k}}$ , são calculados pela equação 3.13, usando as condições dadas pela equação 4.4.

Os termos  $H_{11}^{\mathbf{k}}$  e  $H_{22}^{\mathbf{k}}$  devem ser iguais, por simetria, e dados por

$$H_{11}^{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} \langle\phi_1^{\mathbf{0}}|\hat{H}|\phi_1^{\mathbf{0}}\rangle = H_{22}^{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} \langle\phi_2^{\mathbf{0}}|\hat{H}|\phi_2^{\mathbf{0}}\rangle \\ H_{11}^{\mathbf{k}} = H_{22}^{\mathbf{k}} = \epsilon_0. \quad (4.6)$$

onde o único termo da soma em  $\mathbf{R}$  dado pela equação 3.13 que possui  $\langle \phi_j^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_j^{\mathbf{R}} \rangle \neq 0$  é o termo para  $\mathbf{R} = \mathbf{0}$ .

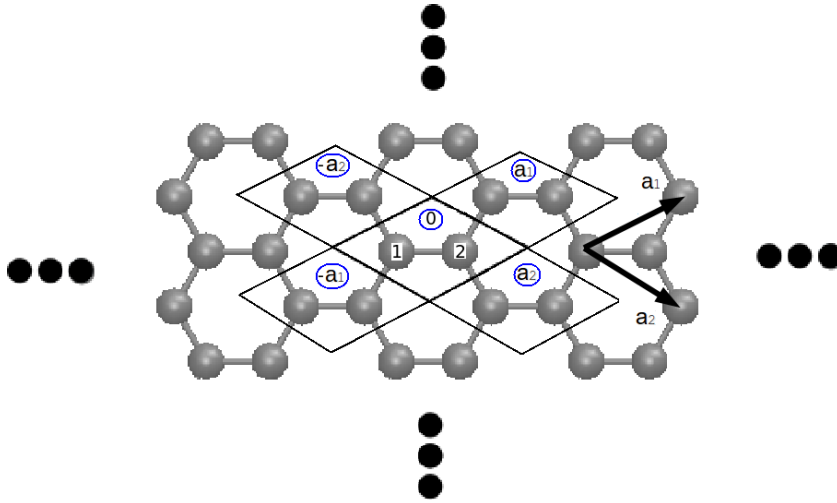


Figura 4.2: Relações geométricas para se obter os termos  $H_{ij}^{\mathbf{k}}$  do Hamiltoniano.

Para calcularmos os demais termos, levamos em conta a interação entre diferentes sítios da rede, porém restringidos pela condição anterior, onde apenas a interação entre primeiros vizinhos será diferente de zero. Para o termo  $H_{12}^{\mathbf{k}}$  temos a interação do átomo 1 da célula  $\mathbf{0}$ , com o átomo 2 da mesma célula e os átomos 2 das células  $-\mathbf{a}_1$  e  $-\mathbf{a}_2$  (Fig. 4.2), portanto

$$\begin{aligned}
 H_{12}^{\mathbf{k}} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} \langle \phi_1^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_2^{\mathbf{0}} \rangle + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} \langle \phi_1^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_2^{\mathbf{a}_1} \rangle + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} \langle \phi_1^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_2^{\mathbf{a}_2} \rangle \\
 H_{12}^{\mathbf{k}} &= -\gamma(e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}) \\
 H_{12}^{\mathbf{k}} &= -\gamma f(\mathbf{k}).
 \end{aligned} \tag{4.7}$$

Já para o termo  $H_{21}^{\mathbf{k}}$  temos a interação do átomo 2 da célula  $\mathbf{0}$  com o átomo 1 da mesma célula e com os átomos 1 das células  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$ . Portanto

$$\begin{aligned}
 H_{21}^{\mathbf{k}} &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} \langle \phi_2^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_1^{\mathbf{0}} \rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} \langle \phi_2^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_1^{\mathbf{a}_1} \rangle + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2} \langle \phi_2^{\mathbf{0}} | \hat{H} | \phi_1^{\mathbf{a}_2} \rangle \\
 H_{21}^{\mathbf{k}} &= -\gamma(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{0}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_1} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_2}) \\
 H_{21}^{\mathbf{k}} &= -\gamma f^*(\mathbf{k}).
 \end{aligned} \tag{4.8}$$

Note que definimos a função  $f(\mathbf{k})$  a fim de simplificarmos a nossa notação. Agora podemos finalmente escrever a equação secular, como na equação 3.9, característica para o problema do grafeno,

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_0 - \varepsilon & -\gamma f(\mathbf{k}) \\ -\gamma f(\mathbf{k})^* & \varepsilon_0 - \varepsilon \end{vmatrix} = 0, \quad (4.9)$$

que possui duas soluções dadas por

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \pm \gamma f(\mathbf{k}). \quad (4.10)$$

Podemos ainda escrever a função  $f(\mathbf{k})$  levando em consideração as relações entre as redes recíproca e real. Consideremos  $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2$  e a relação  $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$ , portanto podemos escrever  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_1 = 2\pi k_1$  e  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_2 = 2\pi k_2$  e substituir estes valores em  $f(\mathbf{k})$ . Após algumas simplificações algébricas chegamos na seguinte forma funcional

$$f(\mathbf{k}) = \sqrt{3 + 2\cos(2\pi k_1) + 2\cos(2\pi k_2) + 2\cos[2\pi(k_1 - k_2)]}. \quad (4.11)$$

Podemos finalmente a partir da equação 4.11 obter a banda de energia para o grafeno, que é dada pela figura 4.3. Os pontos  $K$  e  $K'$  (ver Fig. 4.4) são conhecidos como pontos de Dirac e estão localizados sob os vértices (adjacentes) do hexágono que representa a 1ª zona de *Brillouin* para este sistema. Temos que nestes pontos as bandas de condução e valência se encontram, em 0.0 eV. O Ponto  $M$  se localiza no ponto médio entre os pontos  $K$  e  $K'$ . Já o ponto  $\Gamma$  localiza-se no centro do hexágono e possui as maiores amplitudes das bandas. O cone formado por estes pontos é conhecido como cone de Dirac e traduz toda a informação eletrônica, quanto as bandas, do grafeno.

## 4.2 Métodos computacionais utilizados

Iremos agora descrever os detalhes dos métodos computacionais que serão usados de agora em diante neste trabalho. Os pacotes computacionais utilizados para a obtenção dos resultados numéricos foram feitos tal que consideramos interações até os terceiros vizinhos, como ilustrado na Fig. 4.5, no Hamiltoniano *Tight - Binding* do sistema. Incluímos ainda um Hamiltoniano

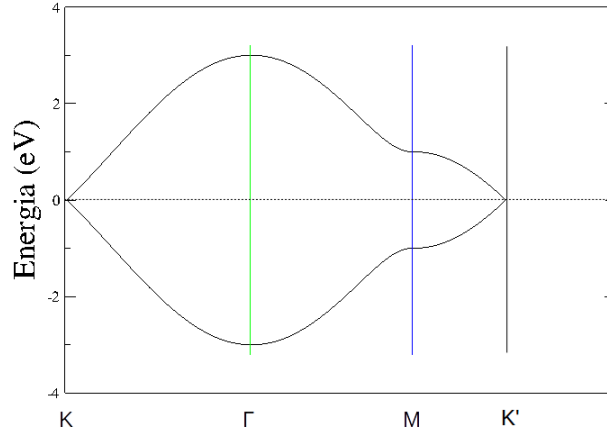


Figura 4.3: Bandas de energia para o grafeno.

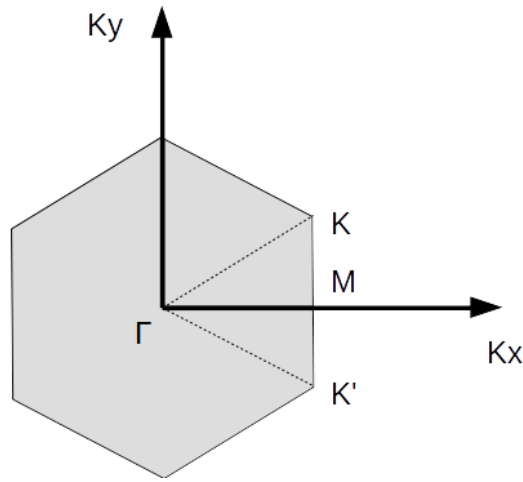


Figura 4.4: Pontos de alta simetria do grafeno.

de Hubbard [23]. Os pacotes computacionais, referentes à estrutura eletrônica - TBfor e ao transporte eletrônico - TRANSfor, foram desenvolvidos previamente pelo grupo de pesquisa no qual este trabalho se insere, e aplicados em sistemas similares aos estudados nesta dissertação [24] [25].

O Hamiltoniano total do sistema pode então ser escrito por

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_U, \quad (4.12)$$

$$\hat{H}_U = U \sum_{i=1}^n \sum_{\sigma} (\hat{n}_{i,\sigma} \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle + \hat{n}_{i,-\sigma} \langle \hat{n}_{i,\sigma} \rangle - \langle n_{i\sigma} \rangle \langle \hat{n}_{i,-\sigma} \rangle), \quad (4.13)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \varepsilon_i \langle i, \sigma| + \sum_i \sum_j \sum_{\sigma} |i, \sigma\rangle \gamma_{i,j} \langle j, \sigma|, \quad (4.14)$$

onde o Hamiltoniano de Hubbard é representado por  $\hat{H}_U$  e  $U$  representa a repulsão elétron-elétron em cada sítio. Também,  $\hat{n}_{i\sigma}$  representa o operador ocupação. O Hamiltoniano Tight-Binding é representado por  $\hat{H}_0$  e  $\epsilon_i$  é a energia de sítio para o orbital  $i$ . O índice  $\sigma$  representa o spin e  $|i, \sigma\rangle$  o spin-orbital. Os termos  $\gamma_{i,j}$  representam as integrais de hopping entre os diferentes sítios, as quais são nulas a partir dos 4º vizinhos (seguimos a parametrização da referência [14], tal que para primeiros vizinhos  $\gamma_{i,j} = -3.2$  eV, para segundos vizinhos  $\gamma_{i,j} = 0.0$  eV e para terceiros vizinhos  $\gamma_{i,j} = -0.3$  eV). O termo de Hubbard é implementado por meio do esquema de campo médio e as densidades eletrônicas correspondentes determinadas de maneira auto-consistente [23], de modo que  $U = 2.944$  eV [12].

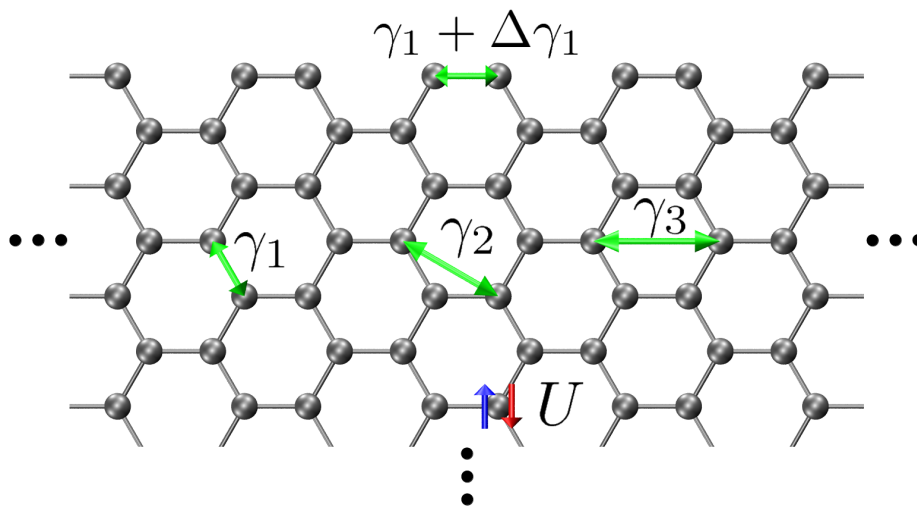


Figura 4.5: Esquema da aproximação dos três primeiros vizinhos para o cálculo do TBU. O termo  $\gamma_1$  representa a interação de um sítio  $i$  da rede com os vizinhos de primeira ordem,  $\gamma_2$  a interação entre este sítio e os vizinhos de segunda ordem e  $\gamma_3$  os de terceira ordem. O termo  $\Delta\gamma_1$  representa a correção para os vizinhos de primeira ordem na borda, uma vez que estes estão inseridos em um meio químico diferente.

### 4.3 Nanofitas de Grafeno - GNRs

As GNRs (do inglês *Graphene nanoribbons*) ou nanofitas de grafeno, podem ser obtidas "cortando" o grafeno em uma de suas direções, como visto na Fig. 4.6, estabelecendo uma direção finita. Este corte pode ser feito de tal maneira a gerar diferentes bordas e, a partir da geometria destas bordas, o sistema pode admitir propriedades eletrônicas diferentes.

Se a borda for do tipo *armchair* (Fig. 4.6 (b)) observamos que o *gap* de energia tem um comportamento peculiar à medida que a largura da fita cresce. Este comportamento é mostrado



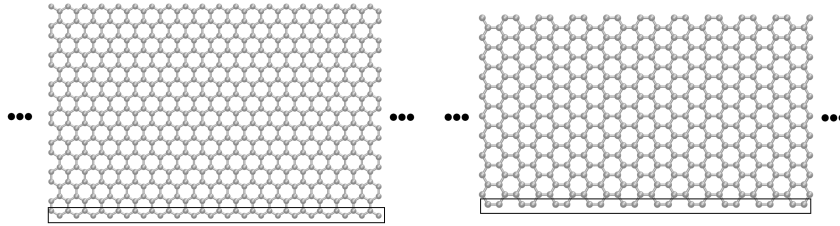


Figura 4.6: Descrição dos tipos de geometria das bordas de uma GNR, zigzag e armchair, respectivamente.

na Fig. 4.7 e concorda com resultados baseados em cálculos mais sofisticados, previamente mostrados na literatura [11], onde há a formação de três famílias de estruturas de acordo com a largura da fita. Aqui, denotamos a largura da fita pelo número de linhas CC ( $N_{cc}$ ) ao longo da largura da GNR. Quando  $N_{cc} = 3n + 1$  (círculos azuis), onde  $n$  é um inteiro positivo, a fita possui maior *gap*. Para  $N_{cc} = 3n$  (quadrados vermelhos) temos um *gap* intermediário, e para  $N_{cc} = 3n - 1$  (losangos verdes) a estrutura possui o menor *gap* entre os três casos. Ainda analisando a Fig. 4.7, podemos observar que, à medida que a largura da nanofita cresce, o *gap* decresce. Portanto, em um caso limite em que a largura tender a infinito, o *gap* tende a zero, recuperando as propriedades eletrônicas do grafeno (este resultado também pode ser observado para uma nanofita de borda *zigzag*).

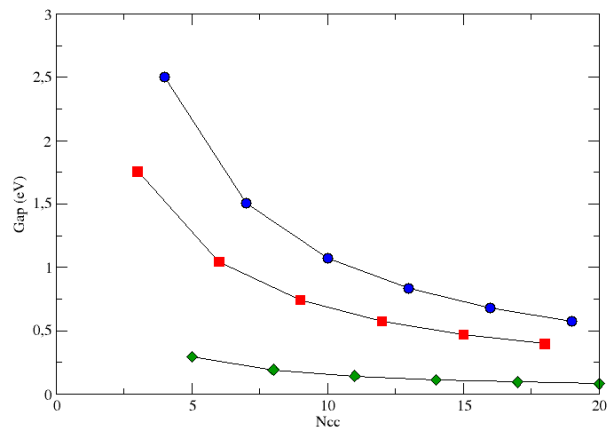


Figura 4.7: Relação entre o gap de uma GNR e a largura da fita.

Já para bordas do tipo *zigzag*, Fig. 4.6 (a), temos estados magnéticos relativos entre as bordas, o que modifica suas propriedades eletrônicas. Dependendo do tipo de alinhamento de *spin* relativos entre as bordas (ferromagnético - FM ou antiferromagnético - AFM), o sistema pode ser metálico, estado FM, ou semicondutor, estado AFM [10]. Ou seja, ao mudarmos o estado magnético da nanofita, por meio do alinhamento de *spin* nas bordas, mudamos as

propriedades eletrônicas das mesmas.

A Fig. 4.8 representa esquematicamente os estados AFM e FM, da esquerda para a direita. Podemos ver que o estado AFM é relativo ao caso em que as bordas possuem alinhamento de *spin* contrários - representados pelas setas em vermelho e preto (A), ao passo que o estado FM possui mesma orientação de *spin* em ambas as bordas - setas vermelhas (B).

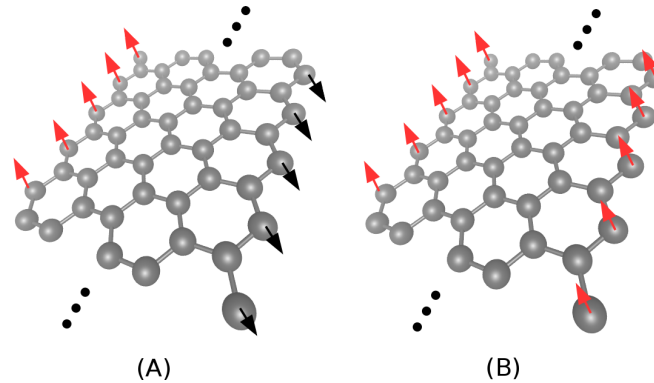


Figura 4.8: Representação esquemática para os estados AFM em (A) e FM em (B) para uma GNR de borda zigzag.

Na Fig. 4.9 temos as bandas de energia para o estado AFM em (A) e FM em (B) para uma nanofita de borda zigzag, que tem uma largura de 5 linhas zigzag na direção finita - ver Figura 4.8. Quando há o cruzamento de bandas no nível de Fermi dizemos que o sistema é metálico, ou seja, conduz elétrons em qualquer faixa de energia (é o que acontece com o estado FM de um GNR de borda zigzag). Em contrapartida, quando há um *gap* (lacuna) de energia em torno do nível de Fermi, dizemos que o sistema em análise é semicondutor (caso AFM para uma GNR de borda zigzag), e portanto só conduz corrente em determinadas faixas de energia.

Os alinhamentos de *spin* nas bordas são entendidos como um possível mecanismo para estabilizar a energia associada à uma GNR não magnética (estado paramagnético - PM) [10]. O estado PM possui uma alta densidade de estados no nível de Fermi, o que o faz ser instável.

## 4.4 Nanowiggles - GNWs

Uma classe de estruturas tipo GNR com geometria mais complexa foi recentemente estudada na literatura[12]. Estas estruturas mostraram uma multiplicidade de propriedades eletrônicas ainda maiores que as GNRs. Quanto à sua geometria, estes sistemas podem ser interpretados como a justaposição de 2 ou mais GNRs, divididas entre setores paralelos e oblíquos com

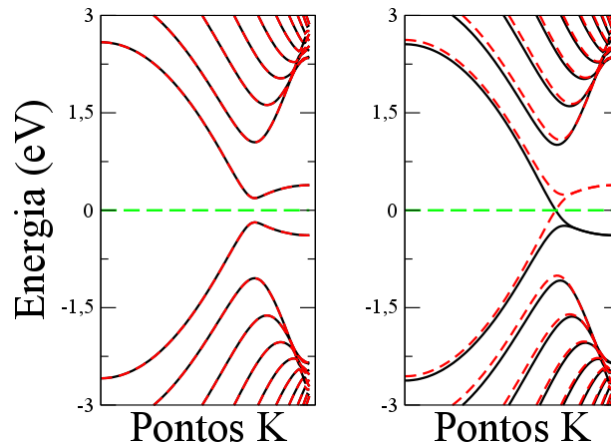


Figura 4.9: Estrutura de bandas para uma GNR de borda *zigzag* para o estado AFM em (A) e FM em (B).

relação à direção periódica (ver Fig. 4.10).

Estes sistemas foram chamados de GNWs (graphene nanowiggles – nanofitas de carbono de borda sinuosa em inglês). Enquanto observamos uma grande quantidade de estados magnéticos (distribuições de *spin*) para essas estruturas, um fator determinante para a obtenção destes vários estados é a formação de diversos domínios geométricos caracterizados por bordas finitas de geometria tipo *zigzag*. Estes setores, de maneira análoga à GNRs de borda *zigzag*, apresentam polarização de *spin* em diferentes configurações, gerando estados eletrônicos com *gaps* de energia diversificados. O estudo destas estruturas foi motivado pelo sucesso de uma rota química na síntese de um destes sistemas [13].

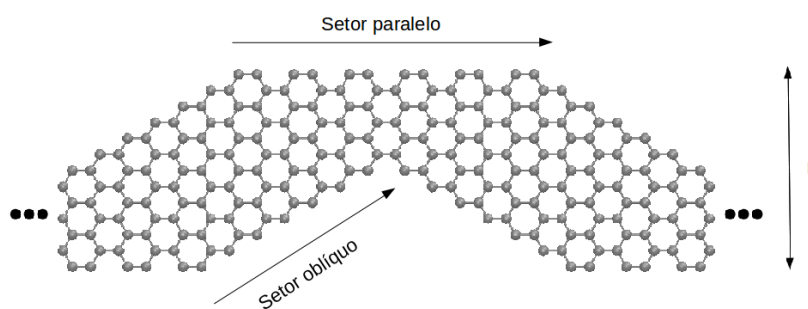


Figura 4.10: Geometria de uma GNW com as bordas setor oblíquo em *zigzag*, admitindo polarização de *spin*.

Apresentaremos aqui um breve estudo de uma GNW com a geometria da Fig. 4.10. Neste

caso, as bordas do setor oblíquo são tipo *zigzag* enquanto que as bordas do setor paralelo são tipo *armchair*. A nomenclatura dos estados segue como na Fig. 4.11, onde TAFM significa transversal antiferromagnética e LAFM quer dizer longitudinal antiferromagnética, como mostrado em [12].

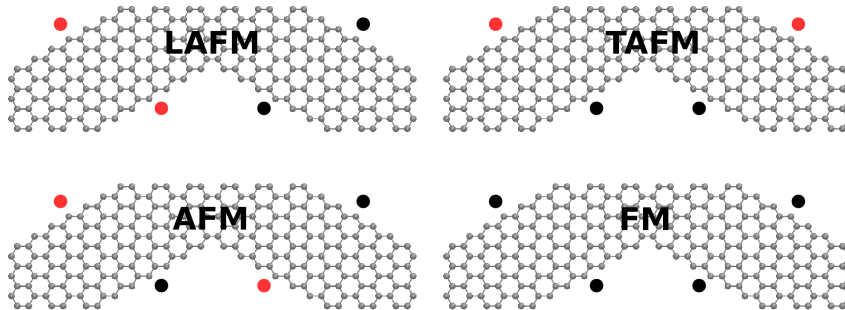


Figura 4.11: Representação dos diferentes estados magnéticos para a GNW estudada.

A Fig. 4.12 corresponde às bandas de energia do sistema para os estados AFM, FM, LAFM e TAFM, respectivamente. Podemos observar que o estado AFM possui um maior *gap* de energia, quando comparado aos demais estados. Já o estado FM possui bandas não degeneradas com relação ao *spin*, característica que ocorre quando o estado não apresenta uma operação de simetria, envolvendo os estados de borda, que inverte as orientações de *spin* na estrutura. As configurações LAFM e TAFM possuem um perfil semelhante entre si, porém possuem *gaps* distintos. Todos os estados aqui simulados são semicondutores, exceto o FM.

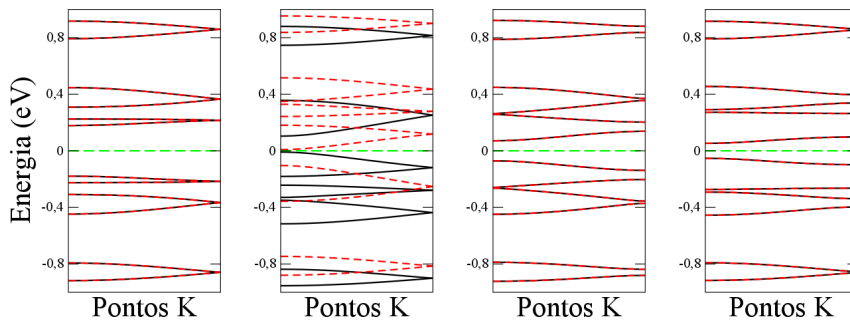


Figura 4.12: Geometria de uma GNW com as bordas diagonais em *zigzag*, admitindo polarização.

Observamos, portanto, que as GNWs podem apresentar uma maior diversidade de propriedades eletrônicas que as GNRs, e que estas propriedades podem ser controladas pelos estados magnéticos do sistema. A escolha da estrutura que foi estudada neste trabalho, e que será apresentada na próxima seção, foi motivada pelo estudo destas GNWs.

## 4.5 RGNW

Os sistemas que estudamos aqui podem ser entendidos como GNWs justapostas lateralmente, como mostrado na Fig. 4.13, o que denominamos de *Reflected Graphene nanowiggles*, ou nanofitas de bordas sinuosas refletidas. Tais estruturas possuem uma multiplicidade de estados eletrônicos ainda maior e, bem como as demais fitas, suas propriedades eletrônicas possuem forte dependência com sua geometria e estados magnéticos. Portanto, a justificativa para a escolha deste sistema para nossos cálculos se deve ao fato de que, baseado nos estudos citados das GNWs, haverá uma multiplicidade de estados magnéticos ainda maior, o que resultará em propriedades eletrônicas e de transporte mais diversificadas quando comparadas às GNWs.

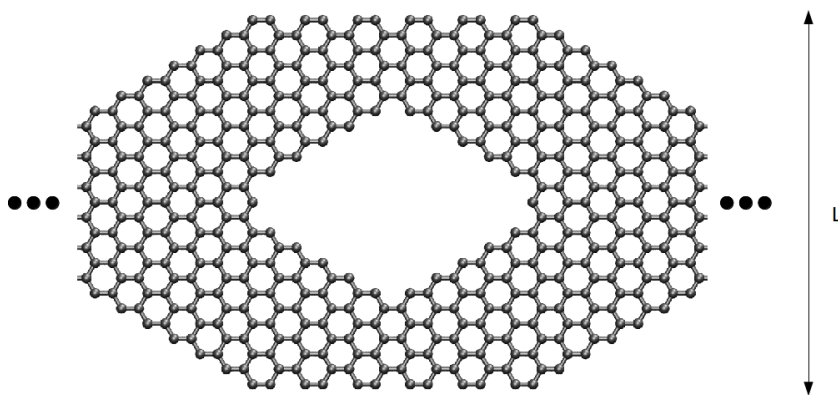


Figura 4.13: Geometria de uma RGNW com as bordas diagonais em *zigzag*, admitindo polarização.

## 5 Resultados e discussões

Neste Capítulo iremos apresentar e discutir os resultados para a estrutura eletrônica e transporte das RGNWs. Os sistemas que consideramos em nossos cálculos, como já descrito anteriormente, possuem oito setores de bordas *zigzag* em sua célula unitária, o que permite o surgimento de estados eletrônicos com polarização de *spin*. Consequentemente, dependendo da orientação relativa dos *spins* entre as bordas, o sistema pode apresentar diferentes propriedades eletrônicas. Além de investigar essas propriedades eletrônicas, nosso objetivo é estudar como que a mudança no estado magnético de uma RGNW pode influenciar as propriedades de transporte.

### 5.1 Configurações Eletrônicas

A fim de estudarmos as diferentes configurações magnéticas de uma RGNW, como proposto na Fig. 4.13, introduzimos uma nomenclatura própria. Nosso sistema é composto por uma região central de bordas tipo *zigzag*, em formato de losango. Admitimos quatro diferentes tipos de configurações de *spin* para este setor interno: AFM (antiferromagnético - compatível com a bipartição da rede do grafeno), FM (ferromagnético), LFM (longitudinal ferromagnético) e LAFM (longitudinal antiferromagnético). Na Fig. 5.1 representamos esquematicamente a distribuição de *spin* para cada uma dessas configurações. Os círculos pretos representam bordas com polarização de *spin up*, já os vermelhos são referentes a bordas de *spin down*.

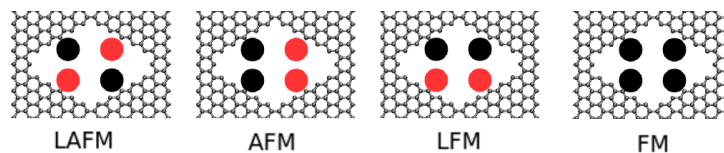


Figura 5.1: Possibilidades de distribuição de *spin* nas bordas internas de uma RGNW. LAFM (longitudinal antiferromagnético), AFM (antiferromagnético), LFM (longitudinal ferromagnético) e FM (ferromagnético)

Com relação às bordas externas, temos também quatro setores de borda tipo *zigzag*, de modo que para cada borda *zigzag* interna temos uma borda externa adjacente. Propomos, então, para cada família de configuração de bordas internas, cinco configurações possíveis com relação às bordas externas. Na Fig. 5.2 temos um exemplo de como é caracterizado o estado magnético da estrutura. Observe que o estado AFM-FAAF quer dizer que no primeiro setor da estrutura (ver Fig. 5.2) o alinhamento entre borda interna e externa adjacente é ferromagnético, de modo que no segundo temos um alinhamento antiferromagnético nas bordas adjacentes e assim por diante. Na Fig. 5.3 mostramos os 20 estados magnéticos considerados em nosso trabalho. Esses estados correspondem às configurações iniciais utilizadas no ciclo de auto-consistência.

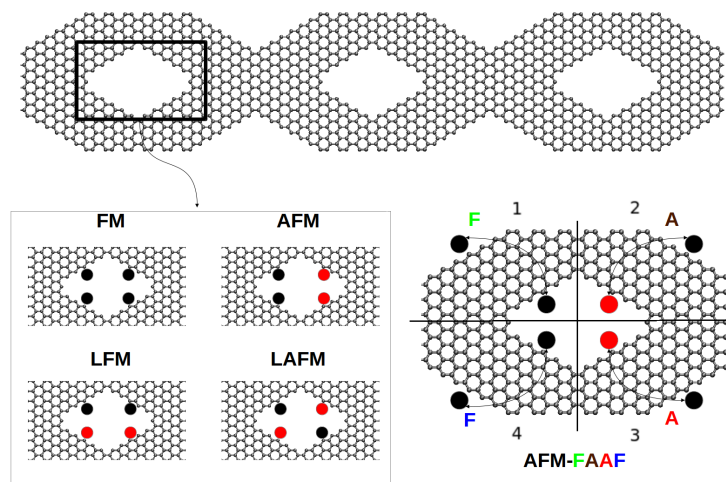


Figura 5.2: Nomenclatura proposta para os estados magnéticos de uma RGNW.

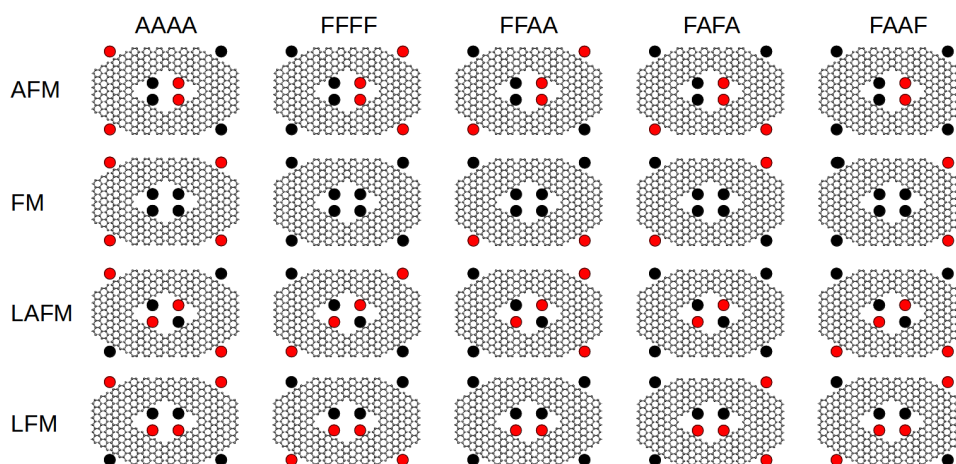


Figura 5.3: Esquematização dos 20 estados magnéticos propostos inicialmente.

Após termos convencionado como seriam inseridas as configurações iniciais do sistema,

passamos a fazer as simulações para cada configuração, totalizando 20 possíveis estados magnéticos. Observamos que houveram estados que não se mostraram estáveis e, além disto, pudemos notar que pode haver uma grande variação nas propriedades eletrônicas do sistema quando mudamos a polarização relativa nas suas bordas.

## 5.2 Estrutura Eletrônica

Nesta seção discutiremos as propriedades eletrônicas (com ênfase nas estruturas de bandas) das diferentes famílias de estados magnéticos, separando-as em dois grupos: famílias AFM e LAFM e famílias LFM e FM.

### 5.2.1 Famílias AFM e LAFM

As bandas de energia referentes à família de configuração AFM estão representadas na Fig. 5.4. Obtivemos que todas as configurações magnéticas iniciais resultaram em soluções autoconsistentes. Notamos também que esta família de estados magnéticos, de uma maneira geral, possui um largo *gap* de energia, quando comparada aos demais estados magnéticos - como será mostrado. Em nosso contexto chamamos de largo, um *gap* da ordem de ou maior que 0,2 eV. Observamos que, para o estado AFM-FAAF, as bandas de energia são não degeneradas com relação ao *spin*, ou seja, as bandas referentes aos *spins up* e *down* (bandas pretas contínuas e vermelhas tracejadas, respectivamente) não se sobrepõem. Isto acontece quando não há operações de simetria que possibilitem a inversão de *spins* na estrutura.

Observamos que, dependendo do estado magnético, o *gap* nessa família varia na faixa de 195 meV (AFM-FFAA) a 352 meV (AFM-AAAA). Porém, sempre temos um *gap* "largo" para estes estados AFM. Note que o maior *gap* ocorre para o caso AFM-AAAA. Para interpretar este resultado podemos entender nosso sistema como quatro setores de ZGNRs, referente a cada quadrante da Fig. 5.2, acopladas para formar a estrutura geométrica da RGNW. No caso do estado AFM-AAAA notamos que as ZGNRs possuem configurações antiferromagnéticas, e, para o caso periódico, esta configuração é semicondutora. Daí o fato do caso AFM-AAAA apresentar *gap* maior que os outros estados da família. Uma outra propriedade varia apenas sensivelmente com relação à configuração das bordas externas: a dispersão dos níveis de fronteira (bandas mais próximas ao nível de Fermi). A dispersão destes níveis varia desde 15 meV (AFM-FAFA) até 52 meV (AFM-FFAA).



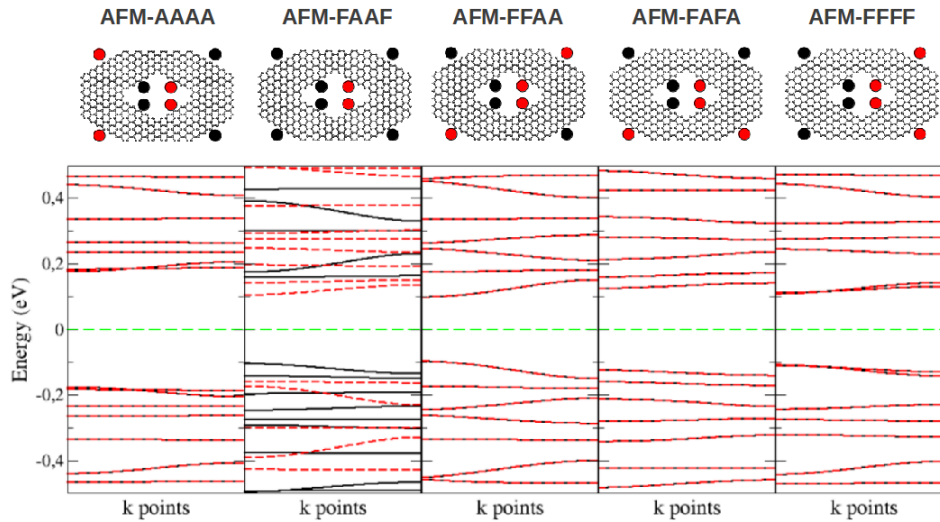


Figura 5.4: Bandas de energia para as estruturas da família AFM. Da esquerda para a direita temos os estados AFM-AAAA, AFM-FAAF, AFM-FFAA, AFM-FAFA e AFM-FFFF.

Para os estados que tem configuração de bordas internas LAFM (Fig. 5.5), notamos que o comportamento do *gap* é semelhante aos estados AFM, também possuindo uma configuração de bandas não degeneradas com relação ao *spin* - LAFM-FAFA. Para estes estados em particular, uma das configuração iniciais se mostrou instável, ou seja, não resultou em uma solução auto-consistente. Neste caso o *gap* variou de 173 meV (LAFM-FFFF) a 284 meV (LAFM-AAAA). Observamos que, pela mesma razão da família AFM, o caso LAFM-AAAA possui o maior *gap*. Ao mesmo tempo, o caso LAFM-FFFF possui o menor *gap*. Note que neste caso os quatro setores são do tipo ferromagnético, que é metálico em sua versão periódica. Quanto à dispersão dos níveis de fronteira a variação foi apenas de 11 meV (LAFM-AAAA) a 80 meV (LAFM-FFFF).

## 5.2.2 Famílias LFM e FM

O cenário é distinto para a família LFM. Neste caso (Fig. 5.6) obtivemos que o *gap* de energia é menor quando comparados aos estados anteriores. De maneira geral, os estados próximos ao nível de Fermi são caracterizados por bandas com leve dispersão ( $\sim 15$  meV) contidos na região  $[-0,05$  eV,  $+0,05$  eV]. Isto sugere que as propriedades de transporte nesses estados em *Low Bias* sejam diretamente determinadas por estes níveis. Além disto, uma das cinco configurações também se mostrou instável e a configuração LFM-FFAA possui bandas não degeneradas com relação ao *spin*. Nesta família o *gap* variou de 24 meV (LFM-FFFF) a 64 meV

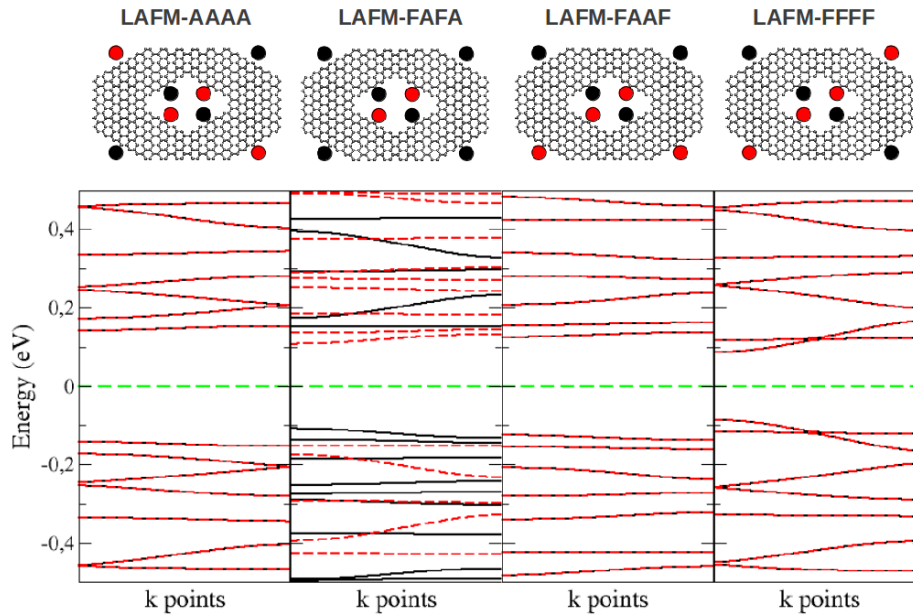


Figura 5.5: Bandas de energia para as estruturas da família LFM. Da esquerda para a direita temos os estados LAFM-AAAA, LAFM-FAFA, LAFM-FAAF e LAFM-FFFF.

(LFM-AAAA).

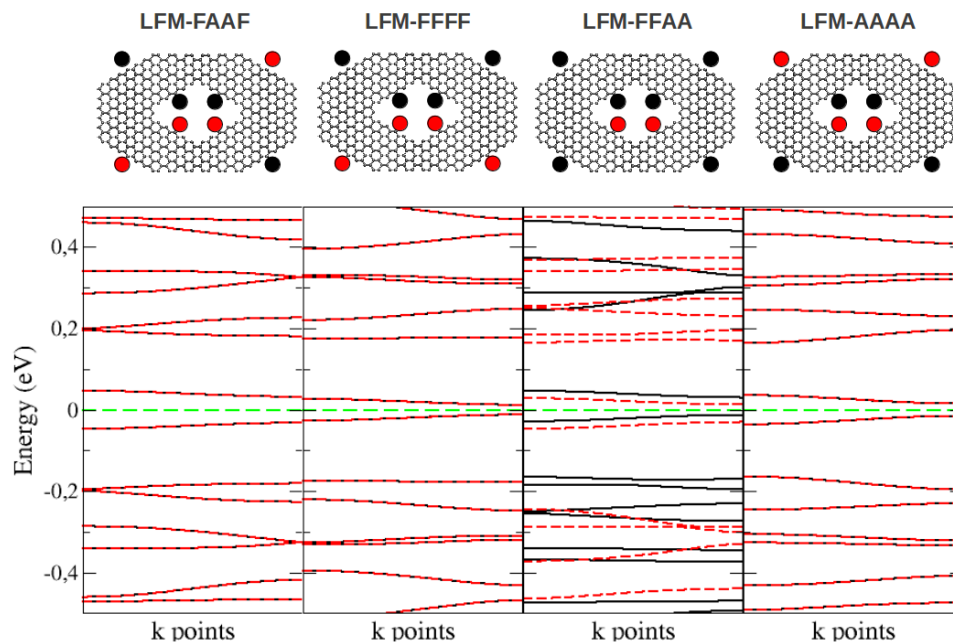


Figura 5.6: Bandas de energia para as estruturas da família LFM. Da esquerda para a direita temos os estados LFM-AAAA, LFM-FFFF, LFM-FFAA e LFM-FAAF.

Quanto aos estados FM (Fig. 5.7), obtivemos que o comportamento do *gap* de energia é semelhante aos estados LFM. No entanto, a única configuração que resultou em uma solução

auto-consistente foi a FM-AAAA. Este estado também possui bandas não degeneradas com relação ao *spin*. Esse estado possui *gap* de 25 meV, compatível com a faixa da família LFM.

Note que, assim como o caso LFM-FFAA, o estado FM-AAAA também possui níveis de energia diferentes para as componentes de spin-up e -down. Porém, podemos destacar diferenças entre esses estados. No caso FM-AAAA, os níveis logo abaixo do nível de Fermi (1ª e 2ª bandas) correspondem a *spin down*, enquanto que as bandas logo acima da energia de Fermi correspondem ao spin oposto. Entretanto, para o caso LFM-FFAA, não observamos tal segregação, uma vez que temos níveis de ambas as componentes de spin tanto logo abaixo, como logo acima do nível de Fermi, o que pode ser um fator importante em possíveis aplicações como válvula de spin, por exemplo.

Uma válvula de *spin* pode ser entendido como um mecanismo que bloqueia (filtra) o fluxo de corrente eletrônica com uma determinada orientação de *spin*. Portanto, para o estado FM-AAAA, uma corrente eletrônica composta de elétrons com componente de *spin down* e com energia entre 0,0 eV e 0,1 eV, seria bloqueada, uma vez que neste intervalo de energia, as bandas correspondentes tem componentes de *spin up* (Figura 5.7).

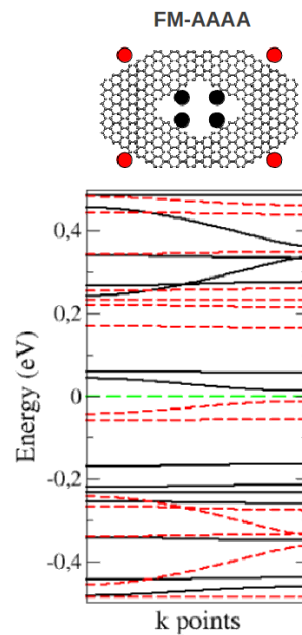


Figura 5.7: Bandas de energia para a estrutura FM-AAAA.

### 5.2.3 Gap de energia e ordem energética

De maneira geral constatamos que das 20 configurações eletrônicas propostas para a estrutura, apenas 14 se mostraram estáveis. As demais ou não convergiam durante o cálculo de autoconsistência ou recaíam em outro estado. Observamos que podemos obter propriedades eletrônicas distintas ao variarmos a distribuição de *spin* nos setores de bordas *zigzag*. Podemos observar também que os estados AFM e LAFM possuem, em geral, um *gap* maior que os estados FM e LFM, o que pode ser uma propriedade interessante se objetivarmos construir uma chave de circuito, onde dependendo da energia e da distribuição de *spin* da estrutura o circuito pode estar ou não ligado. Essa diferença de comportamento, (AFM, LAFM) - (FM, LFM), pode também ser claramente vista na Fig. 5.8 onde apresentamos os *gaps* para os diferentes estados magnéticos. Sob esta perspectiva adotaremos a nomenclatura de estados ON para aqueles pertencentes às famílias FM e LFM, por estes possuírem menor *gap* de energia, e estados OFF para os pertencentes às famílias AFM e LAFM, uma vez que nestas se insere os estados de maior *gap*.

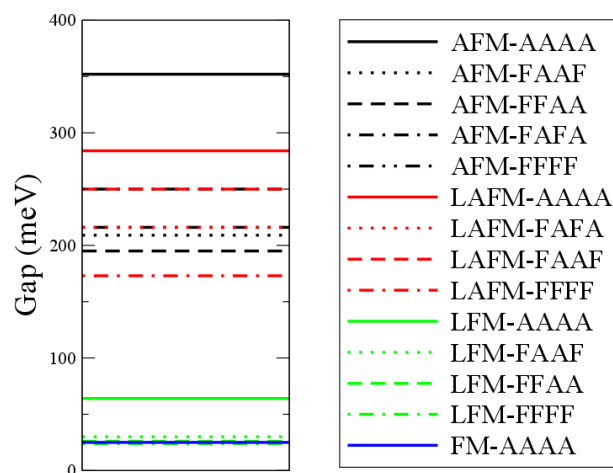


Figura 5.8: Valores dos *gaps* de energia para cada estado simulado.

Quanto à energia total, obtivemos que o estado AFM-AAAA é o mais estável. Mostramos na Figura 5.9 a ordem de crescimento de energia para os sistemas. Na Tabela 5.1 mostramos explicitamente os valores de energia (referentes ao caso de mais baixa energia). Em geral, podemos observar que os estados AFM e FM são mais estáveis que os estados LAFM e LFM.

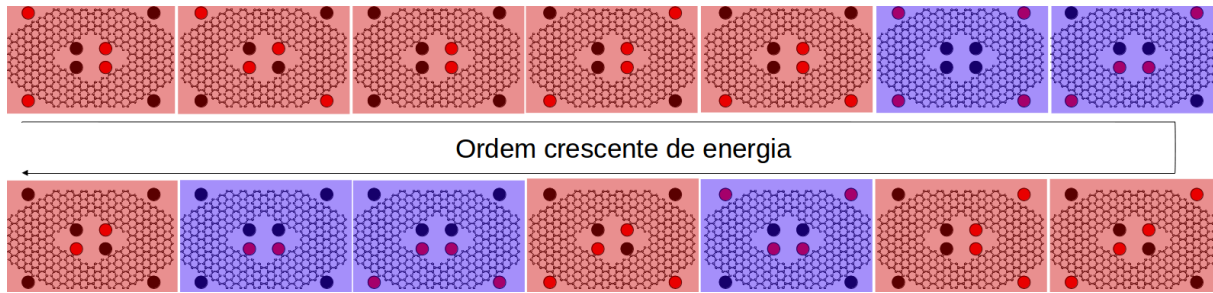


Figura 5.9: Ordem energética para os estados da RGNW simulada. Em azul temos os estados pertencentes à família ON e em vermelho os pertencentes à família OFF.

ESTADOS	AFM	FM	LAFM	LFM
AAAA	0,000	0,200	0,235	0,107
FFFF	0,332	—	0,221	0,356
Fafa	0,195	—	0,218	—
FAAF	0,176	—	0,206	0,233
FFAA	0,183	—	—	0,208

Tabela 5.1: Valores de energia medidos em eV (energia a partir da estrutura de bandas) para os diferentes estados magnéticos de uma RGNW em relação ao estado AFM-AAAA.

#### 5.2.4 Distribuição dos estados de fronteira

Para ilustrar a distribuição espacial dos estados eletrônicos, plotamos as LDOS (densidade de estado local) para as bandas mais próximas do nível de Fermi para o estado AFM-AAAA nas figuras 5.10 e 5.11.

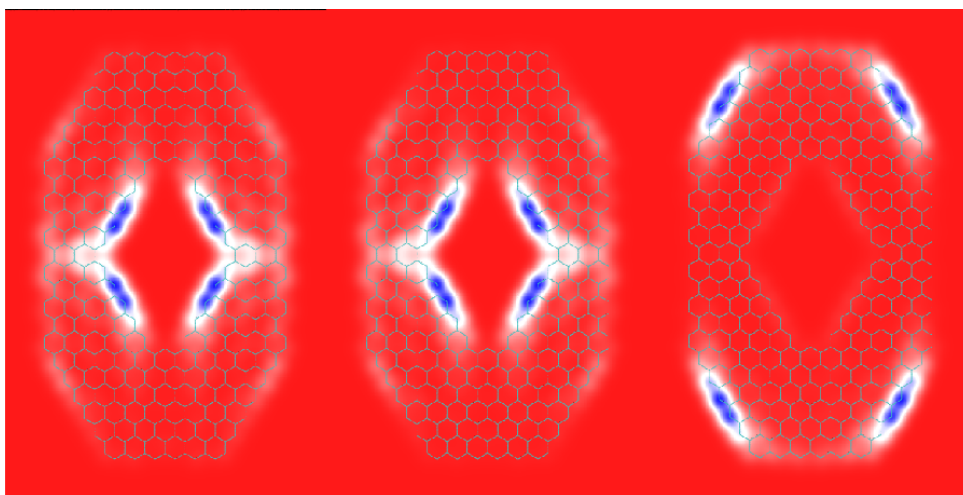


Figura 5.10: LDOS para a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> banda acima do nível de Fermi para o estado FM-AAAA

Podemos observar que as bandas de energia, consideradas no cálculo, que se encontram

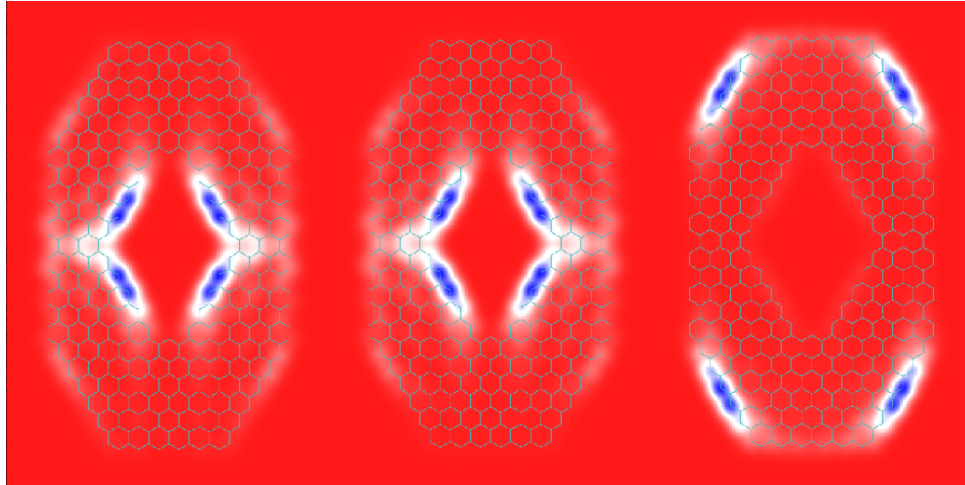


Figura 5.11: LDOS para a 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> e 3<sup>a</sup> banda abaixo do nível de Fermi para o estado FM-AAAA

mais afastadas do nível de Fermi estão localizadas nas bordas externas da estrutura, enquanto que as demais se localizam no centro. Isso enfatiza o fato de que as propriedades eletrônicas de fronteira são principalmente determinadas pela configuração eletrônica no setor interno das nanofitas.

### 5.3 Transporte Eletrônico

O sistema que escolhemos para estudar sob a perspectiva do transporte eletrônico pode ser descrito como uma RGNW acoplada a duas GNWs do tipo *armchair - armchair* ( com 11 linhas carbono - carbono (CC) no setor paralelo e 11 linhas CC no setor oblíquo [12], ver Fig. 5.12). Portanto, nossa estrutura possui apenas dois terminais. A escolha destes terminais se baseou em dois aspectos:

- 1) Um sistema com a geometria compatível para o acoplamento com a RGNW.
- 2) Um sistema metálico para injetar elétrons em toda faixa de energia próximo do nível de Fermi.

Após o acoplamento GNW + RGNW apenas 9 dos 14 estados magnéticos, obtidos no cálculo da estrutura eletrônica, se mostraram estáveis para a região central (os terminais não apresentam polarização de *spin*). Dividimos nossos resultados para a estrutura eletrônica em duas famílias de estados magnéticos, que diferenciam-se entre si pelo valor do *gap* de energia. A primeira família é composta pelos estados AFM e LAFM, com relação às bordas internas da



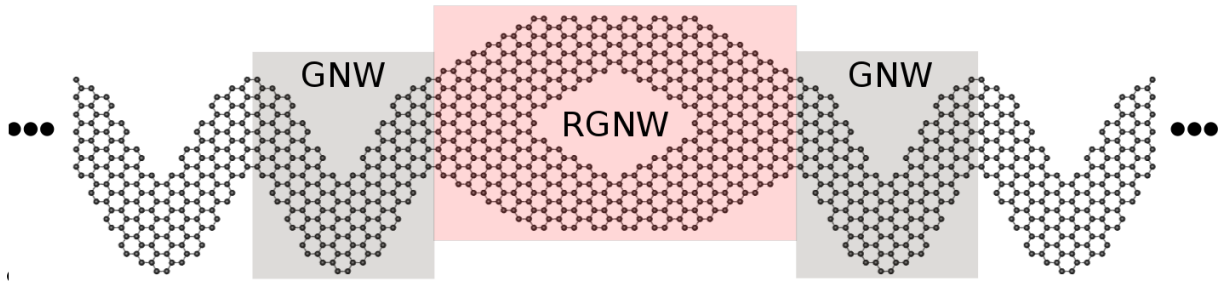


Figura 5.12: Topologia do sistema estudado no transporte.

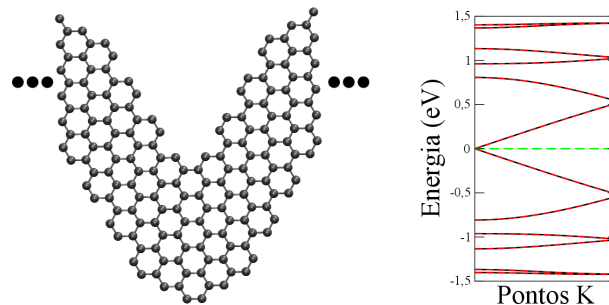


Figura 5.13: Topologia da GNW estudada e bandas de energia correspondente.

RGNW. Apresentamos a seguir as condutâncias e as densidades de estado (DOS) para cada um destes sistemas - apresentamos estes resultados apenas para a contribuição de *spin up*, uma vez que, por simetria, os gráficos para a contribuição de *spin down* deve ser a reflexão dos de *spin up*. Em cada caso, apresentamos também as bandas de energia para o sistema periódico, para as duas contribuições de *spin* - bandas pretas contínuas para *spin up* e vermelhas tracejadas para *spin down*, apenas como uma referência, uma vez que o acomplamento com os terminais pode promover variações nos níveis de energia na região central da junção.

Vemos que, para o estado AFM-AAAA (Fig. 5.14), há estados no entorno do nível de Fermi como visto na DOS, porém, estes estados são oriundos dos terminais. Apesar disto, estes estados não apresentam transmissão através da RGNW, de modo que o sistema mantém um *gap* de condutância compatível com o *gap* do sistema periódico.

Para o estado AFM-FAAF (Fig. 5.15) observamos um aspecto semelhante ao caso anterior, porém vemos um tunelamento dos níveis dos terminais logo acima do nível de Fermi. No entanto a transmissão associada é muito baixa, mostrando também uma certa compatibilidade entre os *gaps* da condutância e do sistema periódico.

No estado AFM-Fafa (Fig. 5.16) vemos que a o sistema perde a degenerescência *spin up*, *spin down*. Isto é consequência da geometria do sistema GNW + RGNW + GNW. Note que as

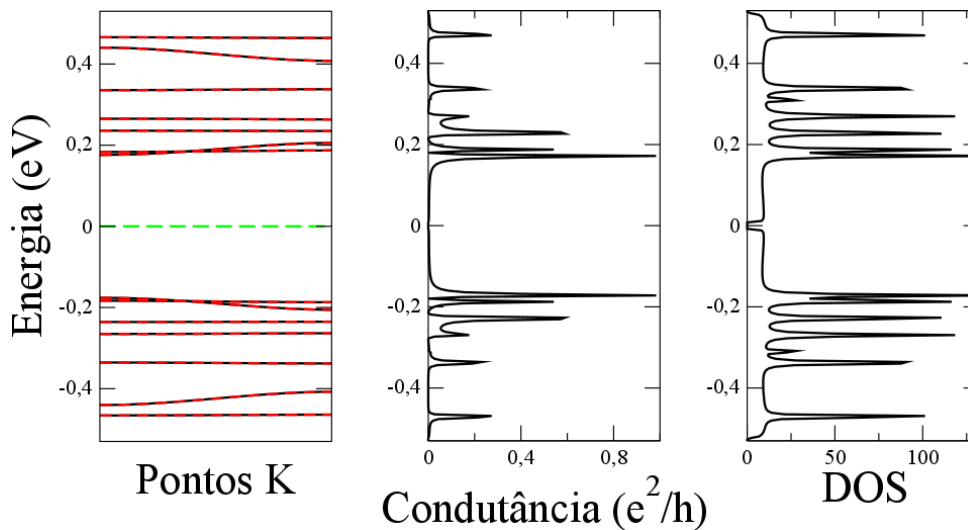


Figura 5.14: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-AAAA.

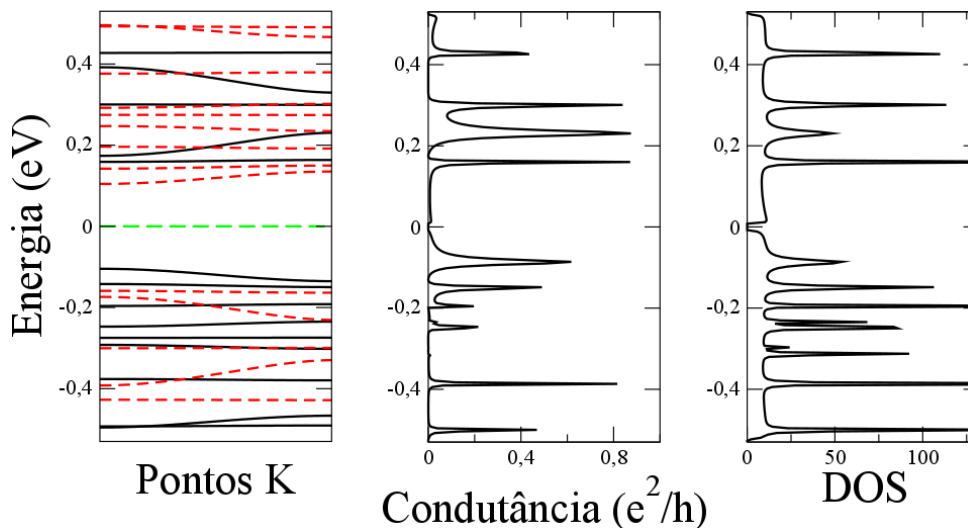


Figura 5.15: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-FAAF.

bordas do 1º e 2º quadrante da estrutura são alteradas em consequência da junção, portanto não há uma operação de simetria que possibilite a inversão das orientações de *spin*. Podemos notar que o acoplamento altera a estrutura eletrônica da RGNW central, uma vez que há deslocamento dos níveis da mesma. Isto pode ser notado pelo pico de condutância próximo a 0,1 eV, dentro da região do *gap* do sistema periódico.

Para o estado AFM-FFAA (Fig. 5.17) observamos uma maior transmitância dos níveis dos terminais na região do *gap* da RGNW periódica. Este tunelamento é "facilitado" pelos níveis da



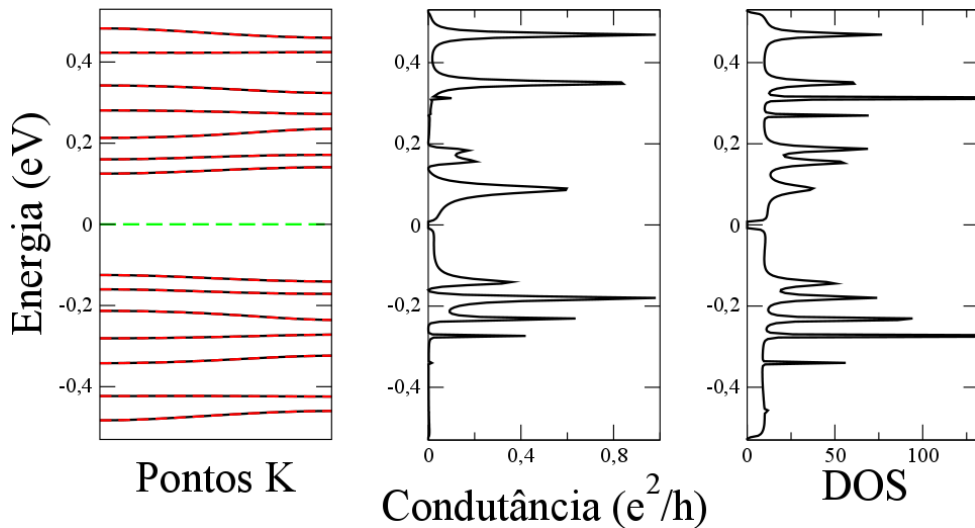


Figura 5.16: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-Fafa.

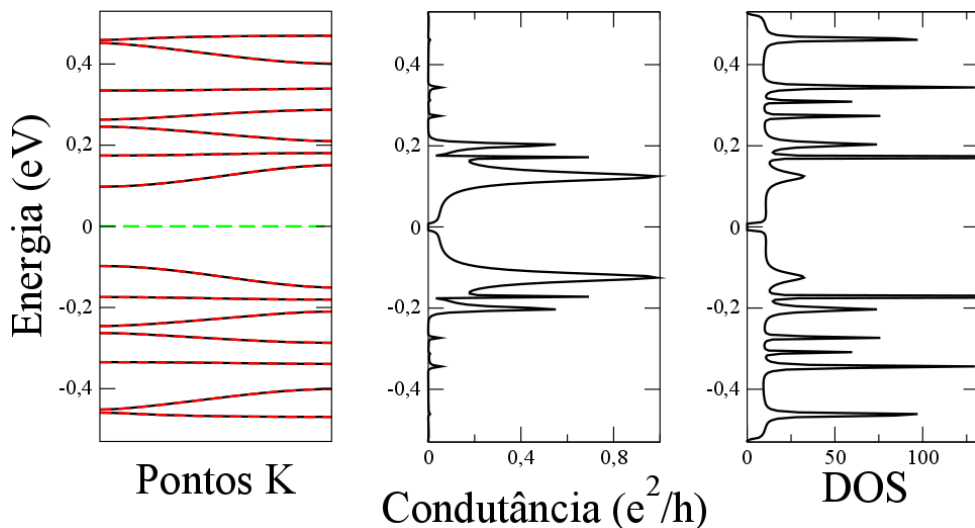


Figura 5.17: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético AFM-ffaa.

RGNW mais próximos da energia de Fermi.

Passando a estudar a família LAFM, vemos que o estado LAFM-aaaa (Fig. 5.18) possui uma certa semelhança com o estado AFM-aaaa. Vemos que neste caso há a presença de estados mais próximos do nível de Fermi, e estes penetram na região do *gap* do sistema periódico. No entanto, os picos mais acentuados ainda são compatíveis com o sistema periódico.

O estado LAFM-faaf (Fig. 5.19) apresentam também uma quebra na degenerescência *spin up down* do sistema periódico, semelhante ao estado AFM-fafa, apresentando um pico

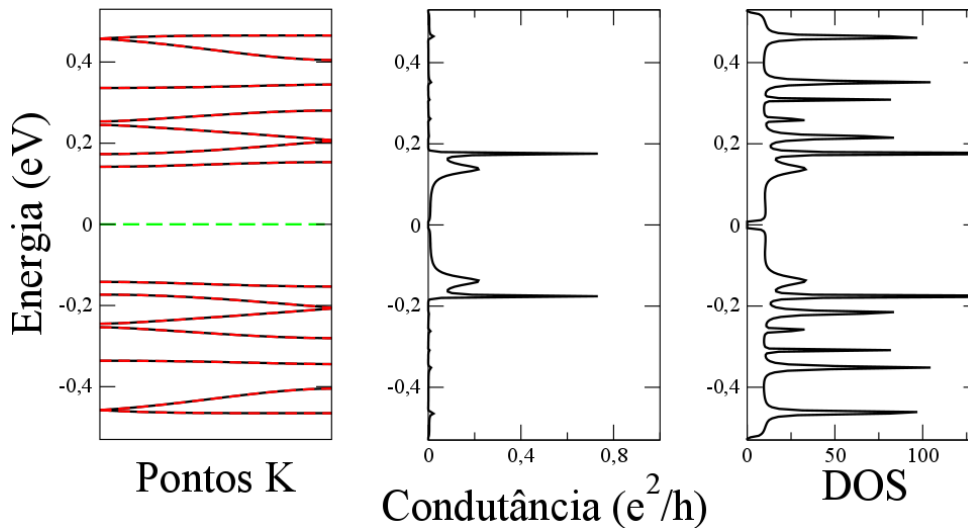


Figura 5.18: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LAFM-AAAA.

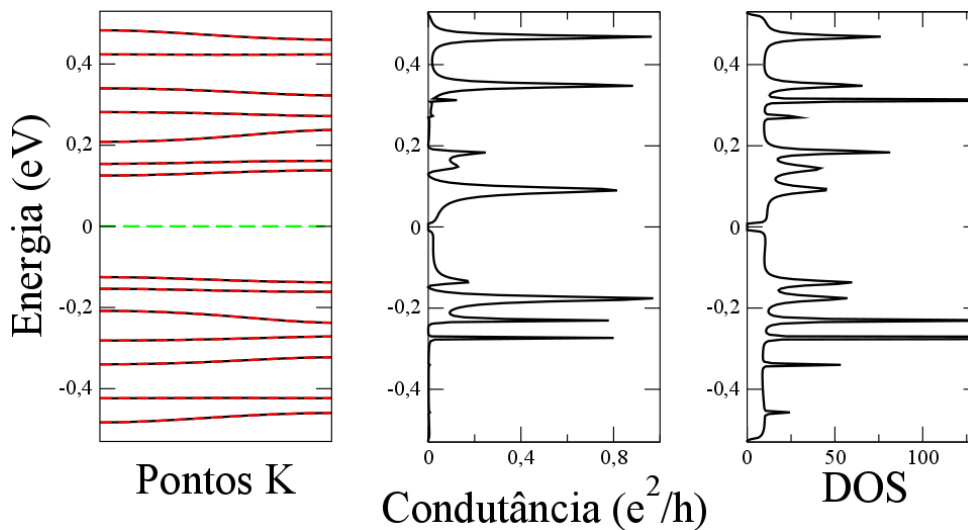


Figura 5.19: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LAFM-FAAF.

acentuado próximo a 0,1 eV.

Observamos que o estado LAFM-FAFA (Fig. 5.20), semelhante ao estado AFM-FAAF, apresenta um tunelamento dos níveis dos terminais logo abaixo da energia de Fermi, porém a transmissão é muito baixa.

Podemos destacar que os estados das famílias AFM e LAFM possuem uma forte semelhança, uma vez que os *gaps* dos sistemas periódicos possuem uma ordem de grandeza semelhante.

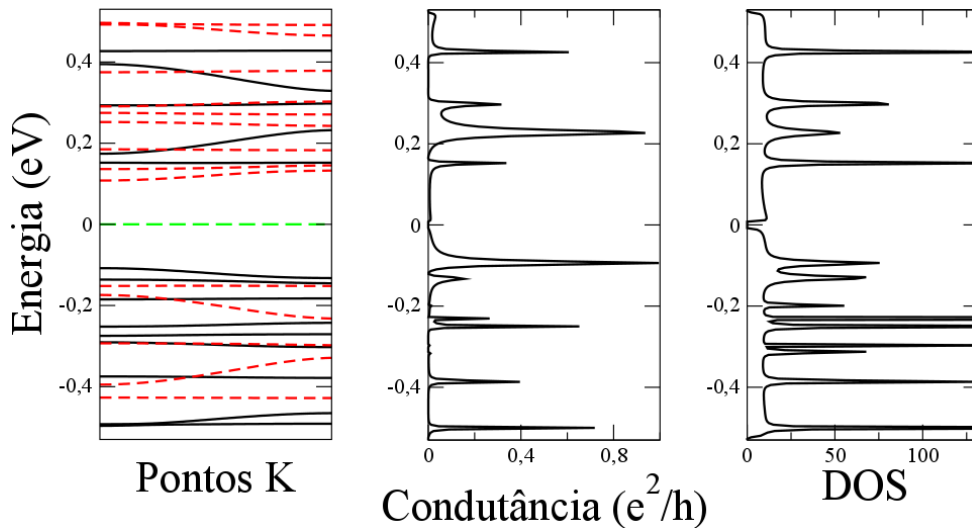


Figura 5.20: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LAFM-FAFA.

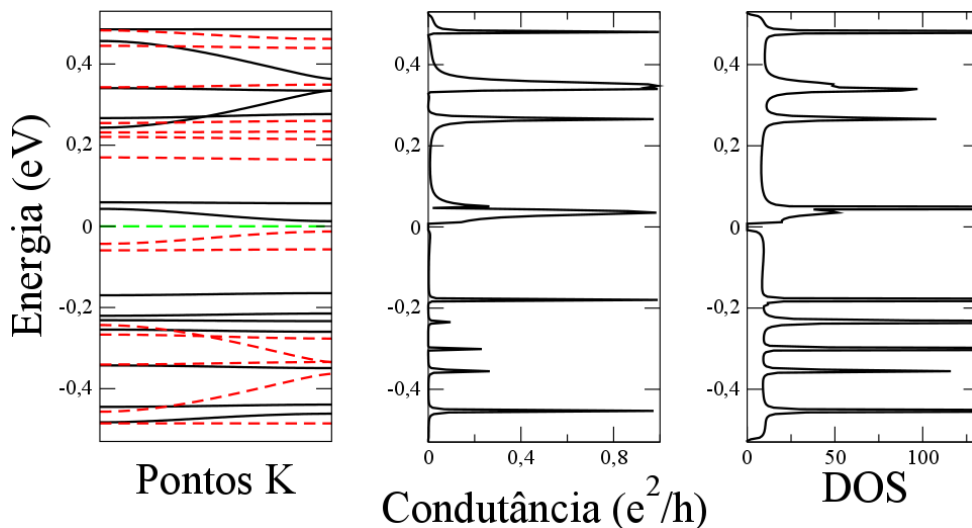


Figura 5.21: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético FM-AAAA.

Com relação às famílias FM e LFM observamos que os picos de condutância são muito próximos do nível de Fermi, no entorno de 0,0 eV a 0,05 eV, o que corresponde aos níveis de energia dos sistemas periódicos.

Esses resultados indicam que os estados LFM e FM, são mais susceptíveis a conduzir corrente elétrica em baixas diferenças de potencial, ao contrário dos casos AFM e LAFM. Isso mostra, por exemplo, que o sistema pode se comportar como uma espécie de chave de *spin* não só em uma configuração periódica, mas também numa configuração onde o estado magnético é

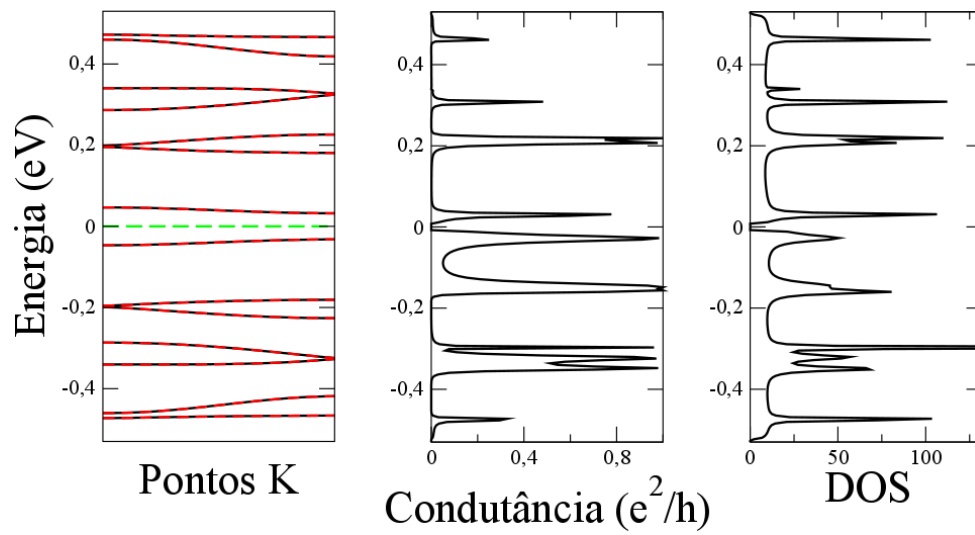


Figura 5.22: Bandas de energia (sistema periódico), condutância e DOS para o estado magnético LFM-AAAA.

localizado, como na junção aqui estudada.

## 6 *Conclusões*

Nossos cálculos mostram que a RGNW apresenta uma multiplicidade de possíveis estados magnéticos, assim como o esperado devido ao seu grande número de setores finitos de borda *zigzag*. Essas características podem permitir o uso da orientação dos *spins* nas bordas para controlar as propriedades eletrônicas do sistema.

O estado AFM-AAAA compatível com a bipartição da rede do grafeno foi o mais estável para a estrutura estudada, enquanto que o menos estável foi o LFM-FFFF.

Uma propriedade peculiar da RGNW investigada é que dependendo da polarização do centro da estrutura podemos ter um *gap* maior ou menor no sistema (estados OFF e ON), o que pode levar a aplicações específicas, como a construção de chave de circuitos, onde a partir da polarização do centro da estrutura podemos fechar ou abrir este circuito.

Como mostrado para o estado AFM-AAAA, os níveis de fronteira (bandas próximas ao nível de Fermi) estão localizados nas bordas internas da RGNW, enquanto que os mais afastados tem uma densidade de probabilidade maior de serem encontrados nas bordas externas da estrutura. Tal fato nos permite prever o comportamento da corrente de *spin* do sistema.

Quanto ao transporte eletrônico, obtivemos que, como proposto pelo cálculo da estrutura eletrônica, a diferença de energia entre o primeiro pico de condutância e o nível de Fermi depende do estado magnético do sistema. Sistemas em que o estado magnético são determinados pela configuração AFM e LAFM (quanto às bordas internas da RGNW) possuem um certo intervalo de energia, em torno do nível de Fermi, onde não há condução, enquanto que nas configurações FM e LFM este intervalo de energia é significativamente menor. Isto endossa a ideia da construção de um dispositivo funcional que possa ser "desligado" através da configuração magnética da estrutura, mesmo em uma configuração magnética localizada.

## APÊNDICE A – Hibridização do átomo de Carbono

O átomo de Carbono possui 6 elétrons no total, distribuídos em  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo que os dois elétrons pertencentes ao orbital  $1s^2$  não participam efetivamente das ligações químicas (caroço do átomo). Os 4 restantes podem assumir estados que sejam combinações lineares dos orbitais, onde as funções de onda hibridizadas são localizadas na região de ocorrência das ligações químicas. Representamos essas combinações por  $sp^n$ , onde  $n$  depende de quantas ligações o átomo faz e de como elas se direcionam.

### A.1 Hibridização $sp^1$

Neste caso há a combinação do orbital  $2s$  e um dos orbitais  $2p$  ( $2p_x$  por exemplo). Aqui, cada átomo forma moléculas lineares. Os autoestados são dados por:

$$\begin{cases} |sp_a\rangle = C_1|2s\rangle + C_2|2p_x\rangle \\ |sp_b\rangle = C_3|2s\rangle + C_4|2p_x\rangle \end{cases} \quad (\text{A.1})$$

onde os coeficientes  $C_i$  são dados pelas condições de ortonormalização dos estados e o fato de que a densidade de probabilidade do orbital  $2s$  ser ocupado, em  $|sp_a\rangle$  ou em  $|sp_b\rangle$ , é igual a 1.

Temos portanto que  $\langle sp_a|sp_b\rangle = 0$ ,  $\langle sp_a|sp_a\rangle = 1$  e  $\langle sp_b|sp_b\rangle = 1$ , logo, devido a estas relações podemos determinar as constantes  $C_i$  tais que  $C_1 = C_2 = C_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  e  $C_4 = -\frac{1}{\sqrt{2}}$  [19]

### A.2 Hibridização $sp^2$

Neste caso há a combinação do orbital  $2s$  com dois orbitais  $2p$  ( $2p_x$  e  $2p_y$  por exemplo). O átomo forma 3 ligações coplanares idênticas e igualmente espaçadas, formando ângulos de

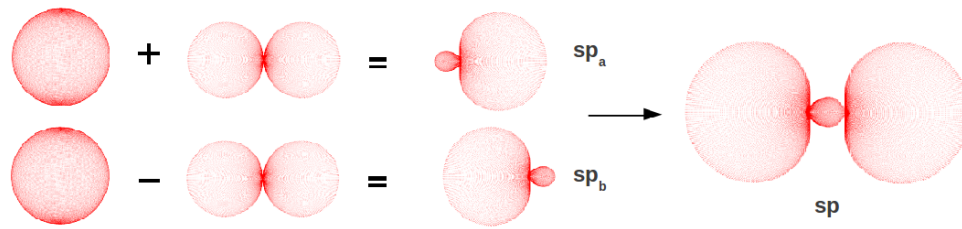


Figura A.1: Orbitais atômicos para a hibridização  $sp^1$ .

$120^\circ$  entre si. Os estados gerados pela hibridização são denotados por  $|sp_a^2\rangle$ ,  $|sp_b^2\rangle$  e  $|sp_c^2\rangle$ , que são obtidos considerando argumentos de simetria do orbital  $2s$ .

$$\begin{cases} |sp_a^2\rangle = C_1|2s\rangle + \sqrt{1-C_1^2}(-|2p_y\rangle) \\ |sp_b^2\rangle = C_2|2s\rangle + \sqrt{1-C_2^2}\left(\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \\ |sp_c^2\rangle = C_3|2s\rangle + \sqrt{1-C_3^2}\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle\right) \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Através das condições de orthonormalizações,  $\langle sp_i|2s\rangle = 1$ ,  $\langle sp_a^2|sp_b^2\rangle = 0$  e  $\langle sp_a^2|sp_c^2\rangle = 1$ , temos que  $C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}$  e  $C_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$  [19].

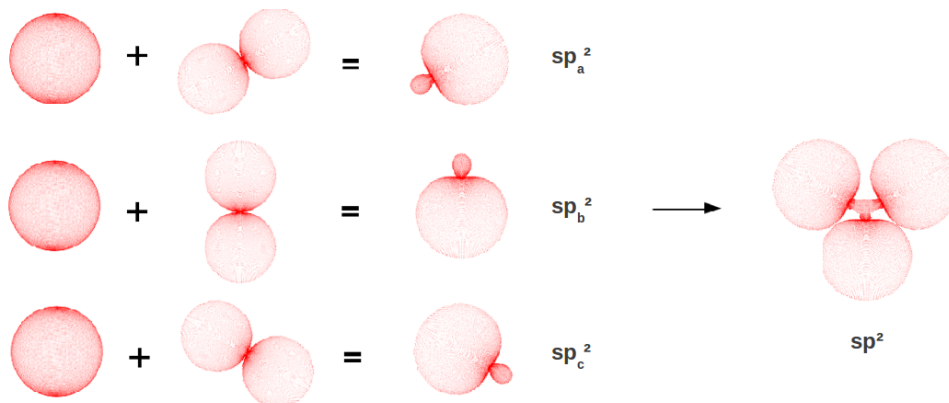


Figura A.2: Orbitais atômicos para a hibridização  $sp^2$ .

### A.3 Hibridização $sp^3$

Para este caso temos a combinação entre o orbital  $2s$  e as 3 componentes do orbital  $2p$  ( $2p_x, 2p_y$  e  $2p_z$ ). O átomo forma quatro ligações simétricas em formato de tetraedro. Os estados

são representados por  $|sp_a^3\rangle$ ,  $|sp_b^3\rangle$ ,  $|sp_c^3\rangle$  e  $|sp_d^3\rangle$ , descritos por:

$$\left\{ \begin{array}{l} |sp_a^3\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2} \frac{1}{\sqrt{3}}(|2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \\ |sp_b^3\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2} \frac{1}{\sqrt{3}}(-|2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \\ |sp_c^3\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2} \frac{1}{\sqrt{3}}(-|2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle) \\ |sp_d^3\rangle = C|2s\rangle + \sqrt{1-C^2} \frac{1}{\sqrt{3}}(|2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle) \end{array} \right. \quad (\text{A.3})$$

Temos, portanto, que por argumentos de simetria,  $C$  é o mesmo para todos os estados. Pelas condições de ortonormalização, fazendo procedimento análogo aos das duas seções precedentes, podemos obter o valor de  $C = \frac{1}{2}$  [19].



## *Referências Bibliográficas*

- [1] S. Hassan, Humaira, M. Asghar. “Limitation of silicon based computation and future prospects”. *Communication Software and Networks, International Conference on* **0**, 559 (2010).
- [2] R. Van Noorden. “The trials of new carbon”. *Nature* **469**(7328), 14 (2011).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. “Electric field effect in atomically thin carbon films”. *science* **306**(5696), 666 (2004).
- [4] C.-A. Palma, P. Samori. “Blueprinting macromolecular electronics”. *Nature Chemistry* **3**(6), 431 (2011).
- [5] B. Huang, H. Lee, B.-L. Gu, F. Liu, W. Duan. “Edge stability of boron nitride nanoribbons and its application in designing hybrid bnc structures”. *Nano Research* **5**(1), 62 (2011).
- [6] H. Bu, M. Zhao, H. Zhang, X. Wang, Y. Xi, Z. Wang. “Isoelectronic doping of graphdiyne with boron and nitrogen: stable configurations and band gap modification”. *The Journal of Physical Chemistry A* **116**(15), 3934 (2012).
- [7] E. Cruz-Silva, F. Lopez-Urias, E. Munoz-Sandoval, B. G. Sumpter, H. Terrones, J.-C. Charlier, V. Meunier, M. Terrones. “Electronic transport and mechanical properties of phosphorus-and phosphorus- nitrogen-doped carbon nanotubes”. *Acs Nano* **3**(7), 1913 (2009).
- [8] O. V. Yazyev, S. G. Louie. “Electronic transport in polycrystalline graphene”. *Nature materials* **9**(10), 806 (2010).
- [9] R. G. Amorim, A. Fazzio, A. Antonelli, F. D. Novaes, A. J. da Silva. “Divacancies in graphene and carbon nanotubes”. *Nano letters* **7**(8), 2459 (2007).
- [10] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, N. M. Harrison. “Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons”. *Physical Review B* **75**(6), 064418 (2007).
- [11] Y.-W. Son, M. L. Cohen, S. G. Louie. “Energy gaps in graphene nanoribbons”. *Physical Review Letters* **97**(21), 216803 (2006).
- [12] E. C. Girão, L. Liang, E. Cruz-Silva, A. G. Souza Filho, V. Meunier. “Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons”. *Physical Review Letters* **107**, 135501 (2011).

- [13] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Muellen, R. Fasel. “Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons”. *Nature* **466**(7305), 470 (2010).
- [14] D. Gunlycke, C. T. White. “Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips”. *Physical Review B* **77**, 115116 (2008).
- [15] R. Landauer. “Conductance determined by transmission - probes and quantized constriction resistance”. *Journal of Physics-Condensed Matter* **1**(43), 8099 (1989).
- [16] S. Datta. *Quantum Transport: Atom to Transistor*. Cambridge University Press (2005).
- [17] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin. *Solid state Physics*. Thomson Learning, Inc. (1976).
- [18] A. F. e. S. C. José David M. Vianna. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Editora Livraria da Física (2004).
- [19] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *et al.* *Physical properties of carbon nanotubes*, vol. 4. World Scientific (1998).
- [20] A. Uppstu, *et al.* “Electronic properties of graphene from tight-binding simulations” (2014).
- [21] D. Ryndyk, R. Gutiérrez, B. Song, G. Cuniberti. “Green function techniques in the treatment of quantum transport at the molecular scale”. In *Energy Transfer Dynamics in Biomaterial Systems*, pages 213–335. Springer (2009).
- [22] M. L. Sancho, J. L. Sancho, J. L. Sancho, J. Rubio. “Highly convergent schemes for the calculation of bulk and surface green functions”. *Journal of Physics F: Metal Physics* **15**(4), 851 (1985).
- [23] O. V. Yazyev. “Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures”. *Reports on Progress in Physics* **73**(5), 056501 (2010).
- [24] E. Costa Girão, E. Cruz-Silva, L. Liang, A. G. S. Filho, V. Meunier. “Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles”. *Phys. Rev. B* **85**, 235431 (2012).
- [25] E. Costa Girão, V. Meunier. “Patchwork algorithm for the parallel computation of the green’s function in open systems”. *Journal of Computational Electronics* **12**, 123 (2013).