Propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono originadas de buckyballs fragmentadas

Francisco Iago Lira Passos

Propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono originadas de buckyballs fragmentadas

Francisco Iago Lira Passos

Orientador: **Prof. Dr. Eduardo Costa Girão**

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Piauí – UFPI, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física – Programa de Pós-Graduação em Física.

UFPI – Teresina
de 2017

"Propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono originadas de buckyballs fragmentadas."

Francisco Iago Lira Passos

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. Acrísio Lins de Aguiar/UFPI

Drª. Aldilene Saraíva Souza/UFPI

Dr. José Moreira de Sousa/UFPI

Prof. Dr. Jordan Del Nero/UFPA

Aprovada em 20/09/2017

FICHA CATALOGRÁFICA
Serviço de Processamento Técnico da Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Ciências da Natureza - CCN

O181p Passos, Francisco Iago Lira.
Propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono originadas de buckyballs fragmentadas / Francisco Iago Lira dos Passos. – Teresina: 2018.
57 f.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Ciências da Natureza, Pós-graduação em Física, 2018.
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Costa Girão.

1. Matéria Condensada. 3. Nanofitas. 4. Backyballs

CDD 530.41

Este trabalho é dedicado a minha esposa Karollayny e minha família.
Em especial, ao professor Eduardo Costa Girão e o grupo de
pesquisa da Universidade Federal do Piauí.

AGRADECIMENTOS

Os agradecimentos principais são direcionados, sobre tudo, à Deus, pois sem Ele nada se concretizaria, minha esposa Karollayny que me apoiou em tudo, meu orientador Eduardo Costa Girão, Maykon Vinícius, Fabrício, Paloma, Maria Lúcia, ao professor Pimentel pelo apoio e todos os que contribuirão para meu crescimento, inclusive os que não lembro.

Reforçando, quero agradecer mais uma vez ao meu orientador, o prof. Dr. Eduardo Costa Girão, pelas experiências repassadas e por ter aceito a minha pessoas no seu grupo de pesquisa da Universidade Federal do Piauí.

Agradecimentos especiais são direcionados a Universidade Federal do Piauí pelo suporte acadêmico e a CAPES pelo suporte financeiro.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar,
não seremos capazes de resolver os problemas causados pela
forma como nos acostumamos a ver o mundo.”
(Albert Einstein)

RESUMO

Motivados por recentes experimentos em que fulerenos foram fragmentados em unidades mais simples, propomos novos sistemas 1D conceitualmente construídos a partir desses blocos básicos. Esses produtos (chamados de A e B) da abertura do C60 foram concatenados de modo a formar diversas nanofitas de carbono. Analisamos as propriedades eletrônicas destes sistemas através de dois métodos: teoria do funcional da densidade e *tight-binding*. Mostramos que tais sistemas podem se comportar como metais ou semicondutores, dependendo da estratégia de construção da fita. Investigamos ainda como as propriedades eletrônicas variam em função largura do sistema e observamos que estas fitas apresentarem uma modulação do gap de energia em um intervalo que vai de 0,0 eV (sistemas metálicos) a um valor máximo de 1,5 eV. Observamos ainda que estes sistemas podem apresentar gap direto ou indireto, dependendo da largura das fitas e de detalhes de sua geometria.

Palavras-chave: *Buckyball* fragmentado, nanofita, estrutura eletrônica.

ABSTRACT

Motivated by recent experiments in which fullerenes were collapsed into simpler units, we propose new 1D systems conceptually constructed from these basic blocks. These products (called A and B) from the opening of the C60 were concatenated to form several carbon nanoribbons. We analyzed the electronic properties of these systems using two methods: density functional theory and tight-binding. We have shown that such systems can behave as metals or semiconductors, depending on the strategy of ribbon construction. We also investigated how the electronic properties vary as function of the width of the system and we observed that those ribbons present a energy gap modulation from 0.0 eV (metallic systems) to a maximum value of 1.5 eV. We also observed that these systems may present a direct or indirect gap, depending on the width of the ribbons and the details of their geometry.

Key-words: fragmented buckyball, nanoribbon, electronic structure.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – A rede direta está representada em (a) com os vetores da rede dados por $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ ($\mid \vec{a}_1 \mid = \mid \vec{a}_2 \mid = a$) e a célula unitária representada pelo retângulo azul, a rede recíproca em (b) com os vetores da rede dados por $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$, onde o hexágono hachurado representa a primeira zona de Brillouin (Com Γ, K e M representando os pontos de alta simetria). 18

Figura 2 – Dispersão eletrônica na rede honeycomb. (a) representando a rede direta e recíproca, (b) estrutura de bandas e (c) a estrutura de bandas em 3D. Adaptado de [1]. 19

Figura 3 – Estrutura geométrica da GNR com bordas (a) zigzag e (b) armchair. A largura das GNRs com bordas zigzag e armchair são representadas por W_z e W_a. A célula unitária está representada pelo retângulo em vermelho. 20

Figura 4 – Comportamento do gap em função do número de dímeros. 21

Figura 5 – Fitas AGNRs para $N_a = 9, 10, 11$. 21

Figura 6 – Estruturas de bandas para a fita ZGNR com $N_z = 11$ nos estados paramagnético (PM, não polarizado), antiferromagnético (AFM) e ferromagnético (FM). 22

Figura 7 – Representação esquemática da solução iterativa de equações de partícula única acopladas. 26

Figura 8 – Figura esquemática representando as ligações entre os orbitais sp_x e p_xp_z, onde estes estão separados por uma distância $\vec{R}$. 33

Figura 9 – (a-e) Ilustração do proceso de colapso e formação de estruturas planares, onde (d) e (e) representam moléculas B e A. Em (f) estão ilustrados as possíveis ligações (α e β) das moléculas. *A Fig. 9 (a-f) foi adaptada do artigo de Passos et al*. Em (g-l) estão ilustradas as diferentes estruturas formadas pela colagem das moléculas de A e B. 36

Figura 10 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas, (b) contribuição da PDOS e LDOS para a banda de condução (c) e valência (d) para o ponto Γ do sistema GNR-l-AB. A mesma informação é válida para o sistema GNR-l-BB em (e-h) 37

Figura 11 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas, (b) contribuição da PDOS e LDOS para a banda de condução (c) e valência (d) para o ponto Γ do sistema GNR-t-AB. A mesma informação é válida para o sistema GNR-t-BA em (e-h). 38

Figura 12 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas, (b) contribuição da PDOS e LDOS para a banda de condução (c) e valência (d) para o ponto Γ do sistema GNR-o-AA. A mesma informação é válida para o sistema GNR-o-AB em (e-h 39
Figura 13 – Ilustração da estrutura atômica de uma GNR-l-AB-3. 40
Figura 14 – Gap eletrônico das estruturas GNR-x-XY-n para $n = 1, 2, \cdot, 10$ e $n \to \infty$, limite calculado via tight-binding. Figura adaptada do artigo[2]. 41
Figura 15 – Estrutura eletrônica dos limited 2D das fitas GNR-x-YZ-n. Figura adaptada da referência [2]. 41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela de elementos de matriz de **dois centros** contendo os parâmetros de Slater-Koster. 32
Tabela 2 – Valores dos gaps de energias (em eV) com cálculos feitos utilizando a teoria DFT. Os valores de energia destacados em verde simbolizam que o gap dá-se de modo indireto. 40

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 17
2.1 Grafeno 17
2.1.1 Propriedades geométricas *17*
2.1.2 Propriedades eletrônicas *18*
2.1.3 Nanofitas de grafeno *19*
2.1.4 Geometria das nanofitas *19*
2.1.5 Propriedades eletrônicas *20*

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS 23
3.1 Introdução 23
3.2 Hamiltoniano 23
3.3 O método de Hartree-Fock 25
3.4 Teoria do Funcional da Densidade: DFT 27
3.5 O ansatz de Kohn-Sham 28
3.6 A energia e o potencial de troca-correlação: $E_{xc}(\vec{r})$ e $V_{xc}(\vec{r})$ 29
3.6.1 Pseudopotenciais *29*
3.7 O método de tight-binding 31
3.7.1 Aproximação de tight-binding *31*
3.7.2 Parâmetros de Slater-Koster *32*
3.7.3 Contribuição dos orbitais p_z *33*
3.8 Metodologia 33

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
4.1 Estrutura eletrônica dos sistemas GNR-I-AB e GNR-I-BB 35
4.2 Estrutura eletrônica das estruturas GNR-t-AB e GNR-t-BA 37
4.3 Estrutura eletrônica das estruturas GNR-o-AA e GNR-o-AB 38
4.4 Comportamento com a largura do sistema 39

5 CONCLUSÃO 42

APÊNDICE A CALCULO DOS VALORES ESPERADOS 43

APÊNDICE B EQUAÇÃO DE HARTREE 45

APÊNDICE C EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK 49

REFERÊNCIAS 53

CAPÍTULO

1

INTRODUÇÃO

Devido às atuais limitações de miniaturização dos componentes eletrônicos à base de silício [3], muitos grupos de pesquisa se dedicam ao estudo de novos materiais, e os constituídos de carbono sp^2 têm se destacado [4]. Um problema do silício é que quando se alcança a nanoescala, a mecânica quântica impõe uma probabilidade significante de tunelamento dos elétrons através de barreiras de potenciais que limitam a capacidade de confinar cargas numa matriz densamente empacotada. Ou seja, à medida que os dispositivos diminuem em tamanho, os trilhos elétricos tendem a ficar muito próximos, isso implica no tunelamento dos elétrons para outros trilhos. Um outro problema é quanto à dissipação de calor associada com a miniaturização dos dispositivos [5].

O carbono, historicamente definido como um não-metal, é um dos elementos mais abundantes do universo. O mesmo é fundamental para existência da vida, compondo também polímeros, minerais, petróleo e etc. Este elemento é notório também devido às diversas formas alotrópicas nas quais ele pode se apresentar, tais como diamante, grafite, grafeno, fulerenos, nanotubos, grafinos e etc [6]. As formas alotrópicas do carbono apresentarem características geométricas distintas e que resultam em peculiares propriedades mecânicas e eletrônicas [7], sendo a base de um grande campo de pesquisa em ciência básica e aplicada. Consequentemente, a estrutura eletrônica de nanomateriais de carbono têm sido objeto de grande interesse durante as últimas três décadas [8]. A atenção dada a esses materiais é em grande parte devido à diversidade de propriedades eletrônicas apresentadas por essas nanoestruturas, as quais apresentam forte relação com detalhes das diferentes estruturas atômicas, sendo de grande potencial para aplicações em nanoeletrônica [9]. Por isso, são considerados fortes candidatos a constituírem os materiais básicos na escala nanométrica em futuras tecnologias, como na miniaturização de dispositivos eletrônicos operacionais [10].

O grafeno pode ser considerado uma lâmina muito fina, onde sua espessura é a mesma de um átomo. Sua estrutura é formada de átomos de carbono arranjados de forma hexagonal ao longo

de uma rede cristalina triangular. Um obstáculo para as aplicações do grafeno em nanoeletrônica está no fato que ele não possui um "gap" de energia, sendo assim chamado de semicondutor de "gap" nulo. Devido a essa dificuldade, diversos grupos de pesquisa desenvolvem trabalhos visando propor modificações no grafeno visando a possibilidade para que esse gap seja aberto. Uma dessas possibilidades é através do corte da folha de grafeno em nanofitas [11]. As nanofitas de grafeno (GNRs) de geometria mais simmples são provenientes do corte de uma simples folha de grafeno através de dois cortes retos e paralelos [10]. As propriedades eletrônicas destas GNRs têm sido estudadas por diferentes métodos [12, 13, 10], mostrando que as mesmas podem ser metálicas ou semicondutoras, dependendo da sua geometria de borda e largura. Quando as GNRs possuem bordas de uma geometria chamada "armchair", elas apresentam propriedades de um semicondutor, com gap dependendo da largura da fita [14, 15]. Já um outro grupo de GNRs, com borda chamada de zigzag, pode se apresentar como condutoras ou semicondutoras, dependendo dos diferentes estados magnéticos de borda que surgem nessas fitas [16, 17].

Por convenção, as GNRs com bordas "armchair" (AGNRs, do inglês *Armchair Graphene Nanoribbons*) são classificadas pelo número N_{CC} de linhas de ligações $C-C$ ao longo de sua largura. Por outro lado, as GNRs com bordas "zigzag" (ZGNRs, do inglês *Zigzag Graphene Nanoribbons*) são classificadas pelo número N_{ZZ} de linhas em zigzag de carbonos. Em 2006, Son et al. [10] verificaram que as AGNRs são semicondutoras, com gap de energia que decresce como função da largura da fita. A origem do gap de energia é devido ao confinamento quântico ao longo da dirção ortogonal à direção periódica da fita [10, 18, 19]. Cálculos das propriedades eletrônicas usando diferentes métodos mostraram que as nanofitas de grafeno com bordas "zigzag" apresentam propriedades magnéticas decorrentes de diferentes configurações para a distribuição do spin eletrônico [10, 8, 17, 20].

As ZGNRs são de grande importância para construção de dispositivos operacionais. Devido à grande concentração de estados localizados nas bordas, as ZGNRs possuem diferentes estados eletrônicos com relação à distribuição do spin, de modo que podem se apresentar como metálicas ou semicondutoras dependendo deste estado quântico. Ao apresentarem caráter semicondutor, as GNRs constituem potenciais componentes básicos para a construção de novos dispositivos eletrônicos miniaturizados. Por causa da alta densidade de estados nas bordas "zigzag" não magnetizadas, ocorre uma instabilidade devido ao acúmulo de cargas nestas bordas. Essa instabilidade é resolvida pela polarização do spin eletrônico nessas bordas [17]. **Pisani et al.** verificaram que os estados AFM e FM são estáveis, onde o estado AFM é o estado fundamental [21, 17]. No estado AFM, os spins estão alinhados ferromagneticamente ao longo de cada uma das bordas, mas com a orientação oposta de uma borda para a outra, ou seja, uma borda com polarização "up" e a outra "down". Já no estado FM, os spins das duas bordas estão alinhados na mesma direção.

Outra classe de material baseado no carbono é o fulereno. Os fulerenos são estruturas fechadas, semelhantes a uma bola de futebol. Cada átomo está ligado a outros três, com orbitais apresentando hibridização sp^2. Dentre uma classe de fulerenos, existe o buckminsterfulereno (buckyball)

ou C_{60}, que é um icosaedro truncado. O fulereno C_{60} é uma molécula formada por 60 átomos, 20 hexágonos e 12 pentágonos [22]. Se comparado a uma folha de grafeno, o C_{60} é mais reativo. Isto, devido sua curvatura se originar de pentágonos.

Dado este contexto, um recente trabalho experimental serviu de motivação para o estudo apresentado nesta dissertação. Neste experimento, verificou-se que ao mergulhar o C_{60} em hidrogênio a $500-550°C$, a um pressão de $50\,bar$ ($5\times10^6\,Pa$) e por $6-24\,h$, ocorreu a fragmentação da gaiola em nano-grafeno [23]. A partir da forma dos nanografenos obtidos no experimento de Talyzin [23] (moléculas originadas do buckyball aberto), propôs-se aqui a fusão destas em diferentes configurações, resultando na proposta de seis novas estruturas. A idéia desta fusão se baseia em recentes rotas químicas propostas na literatura para se construir nanofitas de carbono cristalinas com geometria dependente de precursores moleculares previamente escolhidos [24]. Analisou-se então as propriedades eletrônicas destas moléculas e como elas variam com o aumento da largura.

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira descrita a seguir. No capítulo 2, é realizada uma revisão bibliográfica. Nesta, são expostas as propriedades geométricas e eletrônicas do grafeno. Na sequência, são discutidas as propriedades eletrônicas das nanofitas de carbono com bordas amrchair e zigzag. No capítulo 3, são apresentados os fundamentos teóricos relativos aos métodos utilizados nos cálculos compuationais realizados nesta dissertação. Discutimos em especial os métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e tight-binding, assim como os detalhes empregados nas simulações computacionais utilizadas para estudar os sistemas aqui propostos. No capítulo 5 são apresentados os resultados, onde é feita uma análise das propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Por último, no capítulo 6, é feita a conclusão do trabalho.

CAPÍTULO

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Grafeno

O grafeno é constituído por uma monocamada de átomos de carbono dispostos numa rede "honeycomb" (favo de mel) bidimensional separados entre si de $1,42\,\text{Å}$. O fato dos seus átomos estarem dispostos na rede "honeycomb' implica que estes estão ligados a três vizinhos e formam hibridização sp^2. O grafeno de poucas camadas foi estudado em 2004 por A. K. Geim e K. S. Novoselov usando o método de esfoliação mecânica. A estrutura do grafeno pode ser visto conceitualmente como a base para a estrutura de fulerenos (0D), nanotubos (1D) e grafite[25]. As propriedades térmicas, elétricas e mecânicas do grafeno têm atraído grande atenção por parte dos pesquisadores, pois este material possui: baixa densidade[26], baixa absorção da luz[27], alta resistência mecânica [28], alta mobilidade eletrônica[29] e térmica[30]. Neste trabalho analisou-se as propriedades eletrônicas das nanofitas de carbono originadas do fulereno C_{60}.

2.1.1 Propriedades geométricas

Na Fig. 1(a-b) está representada a rede cristalina do grafeno, onde esta pode ser vista como uma rede triangular com uma base de dois átomos. O losango azul representa a célula unitária do grafeno, onde A está numa rede e B na outra (bipartição do grafeno). Os vetores da rede são $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$, e a distância entre os átomos de carbono $(C-C)$ é de $1,42\,\text{Å}$.

Os vetores primitivos da rede direta ($\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$) e os três vetores que conectam a sub-rede A com a sub-rede B ($\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$) são dados por:

$$\vec{a}_1 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{i}+\frac{1}{2}\hat{j}\right), \qquad \vec{a}_2 = a\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\hat{i}-\frac{1}{2}\hat{j}\right), \tag{2.1}$$

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}\left(\sqrt{3}\hat{i}+\hat{j}\right), \qquad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}\left(-\sqrt{3}\hat{i}+\hat{j}\right), \qquad \vec{\delta}_3 = -a\hat{j}. \tag{2.2}$$

no qual $a = \sqrt{3}a_{cc}$ é a constante da rede.

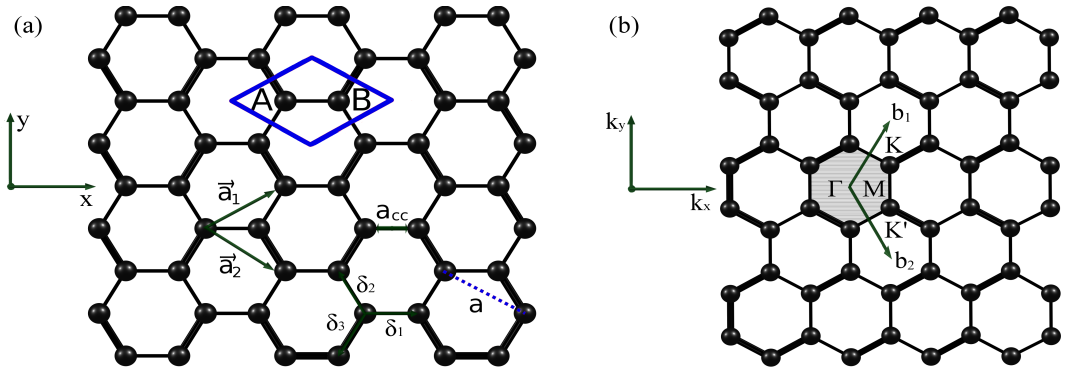


Figura 1 – A rede direta está representada em (a) com os vetores da rede dados por $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ ($\mid \vec{a}_1 \mid = \mid \vec{a}_2 \mid = a$) e a célula unitária representada pelo retângulo azul, a rede recíproca em (b) com os vetores da rede dados por $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$, onde o hexágono hachurado representa a primeira zona de Brillouin (Com Γ, K e M representando os pontos de alta simetria).

A rede recíproca do grafeno é a rede direta rotacionada em 90°. Na Fig. 1 (b) mostra-se a um hexágono sombreado que representa a célula de Wigner-Seitz ou a primeira zona de Brillouin. O vetores primitivos da rede recíproca são dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{i}_k + \hat{j}_k\right), \tag{2.3}$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\left(\frac{\sqrt{3}}{3}\hat{i}_k - \hat{j}_k\right). \tag{2.4}$$

onde o índice "k" indica que os vetores unitários são da rede recíproca. Os pontos de alta simetria Γ, K e M são definidos no centro, vértice e borda da primeira zona de Brillouin.

2.1.2 Propriedades eletrônicas

Na Fig. 2(a-c) é mostrado a célula primitiva do espaço real (rede direta) e recíproco, a estrutura de bandas do grafeno (calculada via tight-binding) e a estrutura eletrônica 3D. A estrutura de bandas é definida pela relação de dispersão de energia em função do vetor de onda no espaço recíproco. No caso do grafeno, o mesmo possui um gap nulo no ponto K, onde está o nível de Fermi, como mostrado na Fig. 2(c). Como consequência, esse material não é adequado para aplicações na eletrônica digital, uma vez que isso oferece dificuldades para o controle da corrente elétrica em nanodispositivos possivelmente baseados no grafeno. Por isso, busca-se estratégias para se abrir um gap no grafeno. Entre as possibilidades, há propostas na literatura envolvendo dopagens químicas (que promovem a abertura do gap via quebra da simetria do sistema), aplicação de campos elétricos (a qual promove *shifts* nos níveis eletrônicos), ou cortes do grafeno em nanofitas (onde o confinamento quântico em determinadas direções pode abrir um gap de energia)[8, 4, 17, 31, 32]. A estratégia de se abrir um gap no grafeno pelo recorte das folhas (2D)

em nanofitas é bastante estudada, e é uma das principais motivações deste trabalho. Nanofitas podem apresentar características condutoras ou semicondutoras dependendo da geometria das bordas. Por isso, elas são candidatas em potencial para aplicações em nanotecnologia.

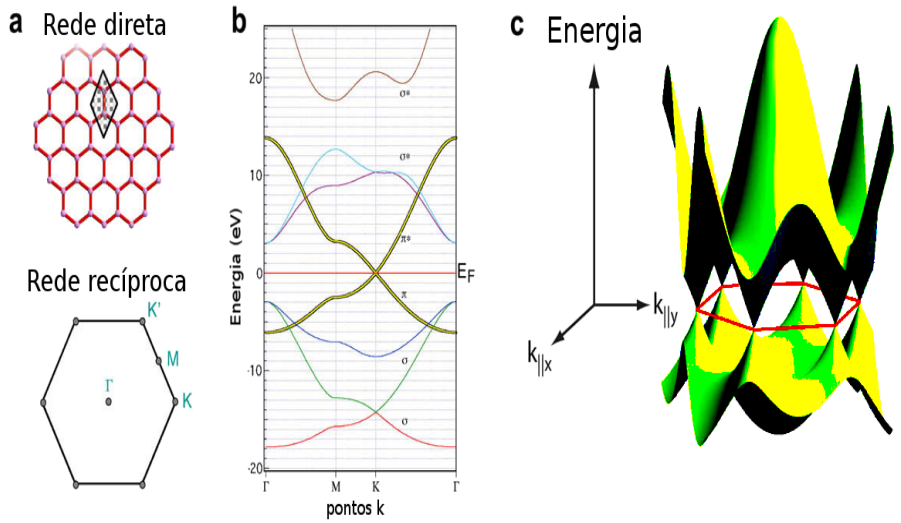


Figura 2 – Dispersão eletrônica na rede honeycomb. (a) representando a rede direta e recíproca, (b) estrutura de bandas e (c) a estrutura de bandas em 3D. Adaptado de [1].

2.1.3 Nanofitas de grafeno

As nanofitas de grafeno (GNRs, do inglês *Graphene NanoRibbons*) são classificadas de acordo com o formato de suas bordas: zigzag (ZGNR), armchair (AGNR) ou quiral. Essa última classificação, geralmente, é usado na nomenclatura de nanotubos.

2.1.4 Geometria das nanofitas

As GNRs com bordas de geometria zigzag (assim chamadas devido à disposição dos átomos da borda em zigue-zague) são classificadas pelo número de cadeias zigzag (N_z) ao longo da largura W_z. De forma semelhante, as GNRs com bordas "armchair" são classificas pelo número de dímeros (N_a) ao longo da largura W_a. Um nomenclatura usada para classificar as GNRs de acordo com o número de dímeros e cadeias zigzag é X-YGNR, onde X pode ser N_a (número de dímeros) ou N_z (número de cadeias zigzag) e Y pode ser "A" (armchair) ou "Z" (zigzag).

A Fig. 3(a) apresenta uma ZGNR com 15 cadeias zigzag ao longo da sua largura W_z ou de acordo com a nomenclatura 15-ZGNR. Na Fig. 3(b) é mostrada uma AGNR com 15 dímeros ao longo da sua largura W_a que, em conformidade com a nomenclatura, é chamada de 15-AGNR.

A largura da fita ZGNR pode ser expressa em função do número N_z de linhas zigzag,

$$W_z = \frac{3N_z - 2}{2} a_{cc}. \tag{2.5}$$

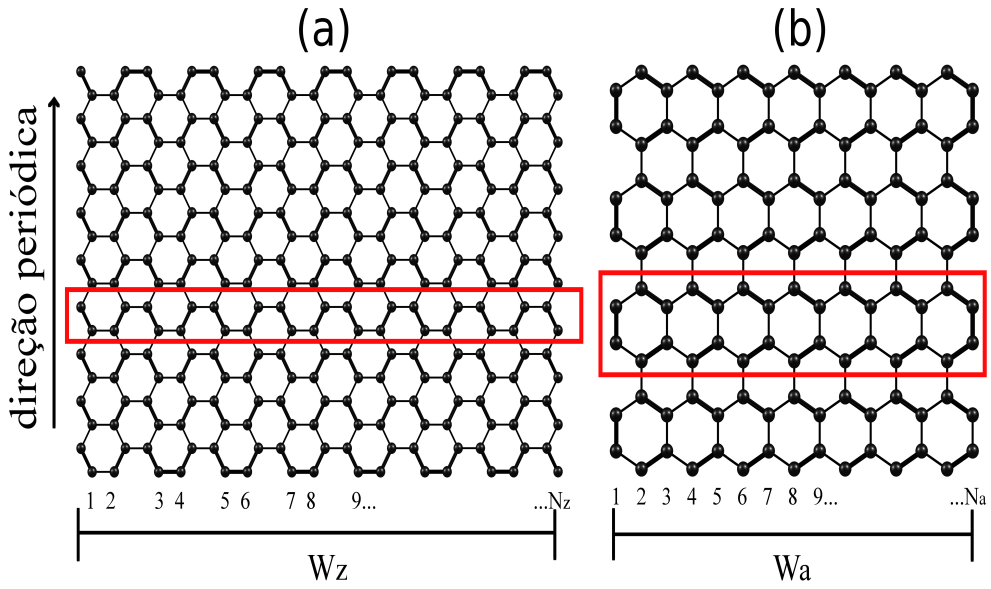


Figura 3 – Estrutura geométrica da GNR com bordas (a) zigzag e (b) armchair. A largura das GNRs com bordas zigzag e armchair são representadas por W_z e W_a. A célula unitária está representada pelo retângulo em vermelho.

Por outro, a largura da AGNR pode ser expressa em função do número N_a de dímeros ao longo da largura da fita, da seguinte maneira:

$$W_a = \frac{\left(a_{cc}\sqrt{3}\right)}{2}\left(N_a - 1\right). \tag{2.6}$$

2.1.5 Propriedades eletrônicas

As propriedades eletrônicas das GNRs dependem da sua geometria de bordas e largura. O gap de cada AGNR podem ser classificado de acordo com as seguintes famílias (ver a Fig. 4): $N_a = 3n$, $N_a = 3n+1$ e $N_a = 3n+2$, onde n é um inteiro positivo.

Usando o modelo de tight-binding (que será apresentado à frente), é possível verificar que o gap das AGNRs obedece a seguinte relação: $\Delta_{3n+1} \geq \Delta_{3n} \geq \Delta_{3n+2}$. Da Fig. 4 percebe-se que o gap diminui com o aumento da largura das fitas; este comportamento pode ser visualizado diretamente das estruturas de bandas das fitas AGNR com $N_a = 9, 10, 11$ (Fig. 5).

Contudo, as fitas com bordas zigzag possuem propriedades interessantes devido aos seus estados de fronteira. Esses estados são altamente concentrados nas bordas do sistema, produzindo uma alta densidade de estados local, o que faz com que o sistema apresente instabilidade energética. Essa instabilidade é resolvida via polarização espontânea dos spins nas bordas, em configurações que são classificadas como antiferromagnética (AFM) ou ferromagnética (FM) [17]. Essa polarização de spin é concentrada nas bordas do sistema.

Em ambos os estados AFM e FM, cada borda apresenta um alinhamento ferromagnético para os spins dos átomos das bordas. No caso AFM, as duas bordas apresentam polarizações opostas entre

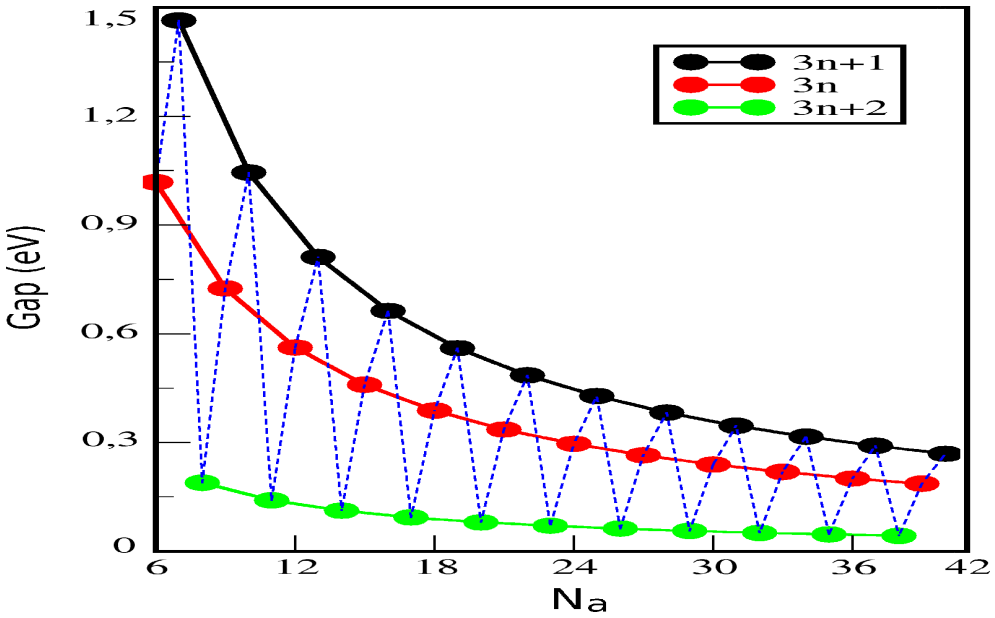


Figura 4 – Comportamento do gap em função do número de dímeros.

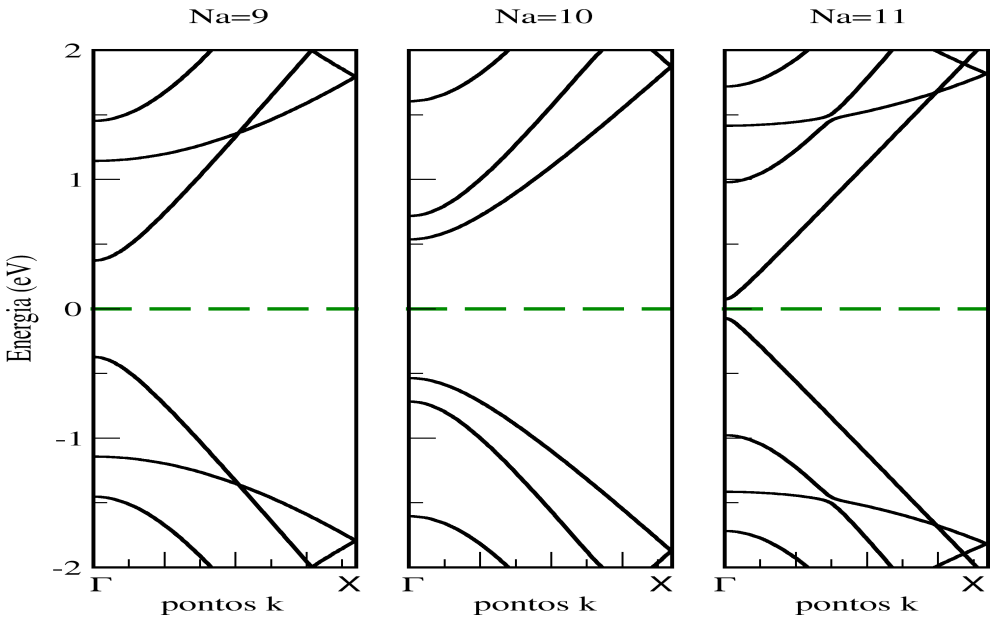


Figura 5 – Fitas AGNRs para $N_a = 9, 10, 11$.

si, enquanto o alinhamento é paralelo entre as bordaas no caso FM. Esses estados apresentam diferentes propriedades eletrônicas, uma vez que a fita apresenta-se como semicondutora no caso AFM e metálica no caso FM [17]. As estruturas de bandas para a fita ZGNR com 11 linhas zigzag em seus diferentes estados são apresentadas na Fig. 6. Percebe-se que o caso paramagnético não possi um gap. Esse comportamento é semelhante para ZGNRs de outras larguras.

No próximo capítulo será feita apresentação dos conceitos teóricos que servirão para o entendimento dos cálculos feitos nesta dissertação. ,

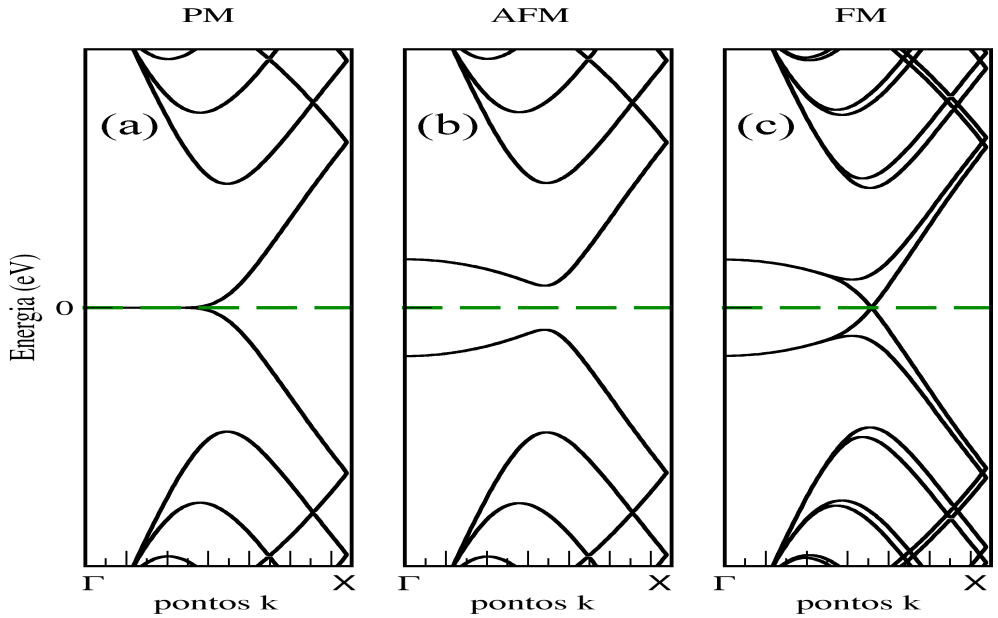


Figura 6 – Estruturas de bandas para a fita ZGNR com $N_z = 11$ nos estados paramagnético (PM, não polarizado), antiferromagnético (AFM) e ferromagnético (FM).

CAPÍTULO

3

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Introdução

Diferente do átomo de hidrogênio, em que o sistema possui apenas um próton e um elétron, sistemas com mais de um elétron tornam-se um problema complicado de se resolver analiticamente. Esta complicação é inerente ao problema de muitos corpos. O problema de três corpos não é exclusivo da mecânica quântica, mas também está presente na mecânica clássica. Dessa forma, o desenvolvimento de métodos para contornar estas dificuldades é um problema fundamental em física. Neste capítulo apresentamos algumas ferramentas para se tratar o problema de muitos corpos.

3.2 Hamiltoniano

Na mecânica quântica o problema de autovalores é da forma

$$\hat{\mathrm{H}}\tilde{\Psi} = E\tilde{\Psi}, \qquad \hat{\mathrm{H}} = \hat{T} + \hat{V}. \tag{3.1}$$

Onde as autofunções para o hamiltoniano são dadas por

$$\tilde{\Psi} = \tilde{\Psi}\left(\{r_i\}, \{r_\alpha\}\right), s \tag{3.2}$$

sendo funções das coordenadas r_i dos elétrons e r_α dos núcleos.

Podemos escrever a hamiltoniana geral $\hat{\mathrm{H}}$ da forma

$$\hat{\mathrm{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{nn} \tag{3.3}$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathrm{H}} = &-\frac{\hbar^2}{2m_e}\sum_i \nabla^2_{r_i} - \frac{\hbar^2}{2M_i}\sum_i \nabla^2_{R_i} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_\alpha\sum_j \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} \\ &+ \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{1}{r_{ij}} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i\sum_{j\neq i}\frac{Z_i Z_j}{R_{ij}}\end{aligned} \tag{3.4}$$

Sendo m_e a massa do elétron, M_i a massa do núcleo e $R'_{ij} = |\vec{R}'_i - \vec{R}'_j|$. Os termos T_e, T_n, U_{ne}, U_{ee} e U_{nn} são: energia cinética eletrônica, energia cinética do núcleo, atração elétron-núcleo, repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

Para resolver a equação de Schröndiger para muitos átomos ou de uma molécula, é preciso contornar o problema de muitos corpos. Para isto, é necessário desacoplar os movimentos dos elétrons em relação ao movimento dos núcleos. Para os elétrons, os núcleos se comportam com se estivessem aproximadamente estáticos. Neste contexto, a aproximação de Born-Oppenheimer é o ponto de partida de praticamente todos os métodos em estrutura eletrônica.

E 1927, Born e Oppenheimer[33] usaram o método de pertubação para verificar a influencia dos núcleos sobre as funções de onda eletrônicas. Então eles perceberam que os núcleos influenciam estas funções de onda usando incrementos no deslocamento dos núcleos. Portanto, Born e Oppenheimer mostraram que, em condições apropriadas, os elétrons não transitam entre estados estacionários, por isso a aproximação de BO é chamada de *aproximação adiabática*. Em outras palavras, na aproximação adiabática os elétrons respondem instantaneamente aos movimentos nucleares e reencontram-se sempre no estado fundamental para uma da configuração dos íons.

Para resolver a equação de Schrödinger é preciso desacoplar os movimentos dos elétrons dos núcleos. Para isso, usa-se a aproximação de Born-Oppenheimer. Resta então resolver o problema eletrônico. Escrevendo o problema em termos apenas do hamiltoniano eletrônico, tem-se

$$\hat{\mathrm{H}}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i\sum_j \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\sum_i\sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \tag{3.5}$$

O valor esperado de um observável $\hat{O}$, que envolve a integral sobre todas as coordenadas, é dado por:

$$\langle\hat{O}\rangle = \frac{\langle\Psi|\hat{O}|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} \tag{3.6}$$

A densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$, toma um papel central na teoria da estrutura eletrônica, é dado pelo valor esperado do operador densidade $\hat{n}(\hat{\mathbf{r}}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r_i})$,

$$n(\mathbf{r}) = \frac{\langle\Psi|\hat{n}(\mathbf{r})|\Psi\rangle}{\langle\Psi|\Psi\rangle} = N\frac{\int d^3r_2\cdots d^3r_N \sum_{\sigma_1}|\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r_1},\cdots,\mathbf{r_N})|^2}{\int d^3r_1 d^3r_2\cdots d^3r_N|\Psi(\mathbf{r},\mathbf{r_1},\cdots,\mathbf{r_N})|^2} \tag{3.7}$$

3.3 O método de Hartree-Fock

Na década de 20 foram formulados os primeiros trabalhos sobre o problema de muitos elétrons. A primeira aproximação para este tipo de problema foi proposta por Hartree em 1928. No método atribuído a Hartree, a função de onda de muitos elétrons pode ser escrita como o produto de orbitais eletrônicos[34].

$$\Psi(\vec{r}_i) = \prod_{i=1}^{N} \phi_i(\vec{r}_i), \tag{3.8}$$

ou na notação de Dirac

$$|\,\Psi(\vec{r}_i)\rangle \quad = \quad |\,\phi_1(\vec{r}_1)\rangle, |\,\phi_2(\vec{r}_2)\rangle, \ldots, |\,\phi_N(\vec{r}_N)\rangle, \tag{3.9}$$

onde o índice i identifica todos os elétrons. As funções de onda $\phi_1(\vec{r}_i)$ são estados nos quais os elétrons individuais se encontram[1]. Nesta aproximação a energia total torna-se

$$E = \langle\Psi|H|\Psi\rangle \tag{3.10}$$

$$= \sum_i \langle\phi_i| - \frac{\hbar^2}{2m_e} V_{ion}(\vec{r}|\psi_i\rangle + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \sum_i \sum_j \langle\psi_i\psi_j| \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} |\psi_i\psi_j\rangle, \tag{3.11}$$

onde V_{ion} é o potencial externo sentido pelos elétrons devido ao núcleo.

Usando o método variacional, obtém-se um conjunto de equações de partícula única:

$$\left[\frac{-\hbar^2\nabla^2_{\vec{r}}}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r})\right] \phi_i(\vec{r})\phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}), \tag{3.12}$$

onde $V_{ion}(\vec{r})$ representa o potencial devido ao núcleo e $V_i^H(\vec{r})$ é conhecido como potencial de Hartree.

Cada orbital $\phi_i(\vec{r}_i)$ pode ser determinado resolvendo a correspondente equação de Schrödinger de partícula única, se em todos os orbitais $\phi_j(\vec{r}_j)$ se $j \neq i$ é conhecido. O fato é que as equações para $\phi_i(\vec{r}_i)$ dependem de todos outros $\phi_j(\vec{r}_j)$, então este problema só pode ser resolvido de forma autoconsistente (ou iterativa). No problema de autoconsistência, entra-se com um valor númerico para $\phi_i(\vec{r}_i)$ ($\phi_i^{(entrada)}(\vec{r})$) e, para cada conjunto de $\phi_i(\vec{r}_i)$, monta-se um hamiltoniano de partícula única. Então deve-se resolver a equação de Schödinger para cada novo $\phi_i(\vec{r}_i)$. Depois, compara-se os $\phi_i(\vec{r}_i)$ resultantes com os originais e modifica-se os originais, de modo a se assemelharem aos novos $\phi_i(\vec{r}_i)$. Este ciclo é continuado até a entrada e saída de $\phi_i(\vec{r}_i)$ sejam iguais, isto é, se comparados a uma tolerância δ_{tol}, como ilustrado na Fig. 7[35].

Na aproximação de Hartree a repulsão Coulombiana eletrônica é representada apenas por uma interação análoga à interação clássica de uma partícula com uma nuvem de carga (representada

[1] Re fosse uma aproximação realista

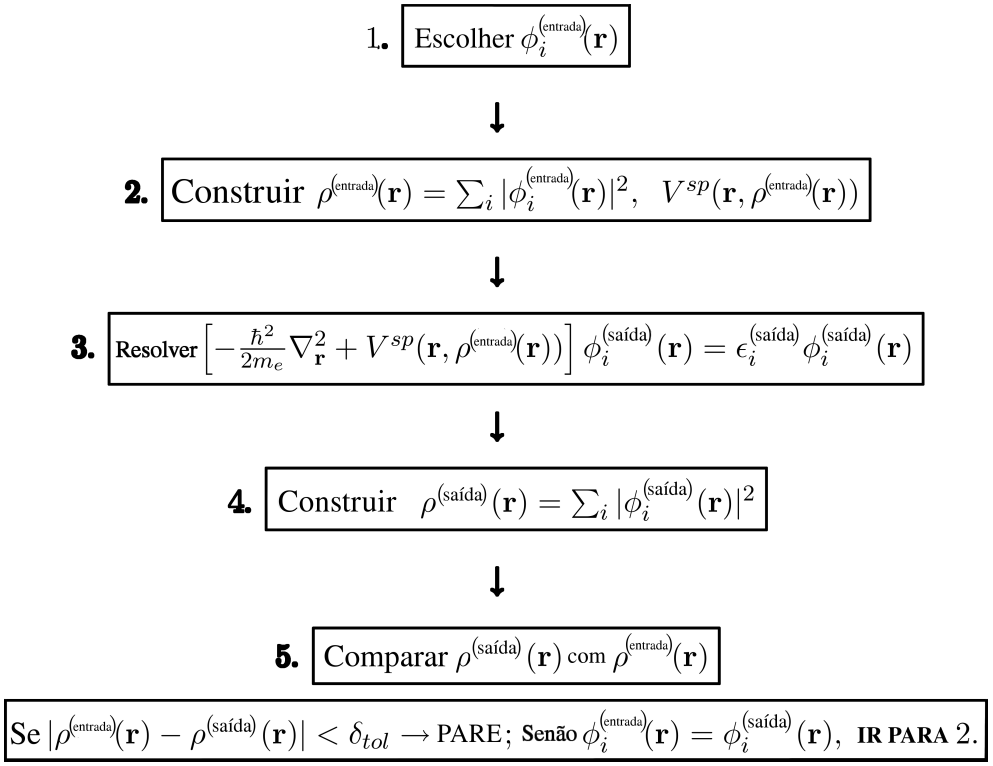


Figura 7 – Representação esquemática da solução iterativa de equações de partícula única acopladas.

pela densidade eletrônica). Esta é uma aproximação simplificada, que acaba por ignorar outros aspectos da interação elétron-elétron dentro da mecânica quântica. Um deste outros aspectos é a interação de troca (ou *exchaange*, do inglês), que pode ser incluída no problema de muitos elétrons por meio de um *ansatz* para a função de onda que contemple a antissimetria da mesma (o que não é considerado no método de Hartree). Isso foi comtemplado no método proposto por Hartree e Fock [34], em 1930. Neste método, as propriedades de antissimetria das funções de onda são incluídas através do determinante de Slater[36]. Equações tipo de Schrödinger de um elétron são obtidas por meio de um processo de minimizaãço do valor esperado do hamiltoniano (3.5). Então, a função de onda $\Psi(\vec{r}_i)$ é escrita da seguinte forma:

$$\Psi^{HF}(\vec{r}_i) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_N) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_N(\vec{r}_1) & \phi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix}, \tag{3.13}$$

onde N é o número de elétrons total. Este determinante tem as propriedades desejadas, pois, trocar a posição de dois elétrons é equivalente a trocar as colunas correspondentes, o que altera seu sinal[35].

A energia total, usando a função de onda de HF, é

$$E^{HF} = \langle\Psi^{HF}|H|\Psi^{HF}\rangle = \sum_i \langle\phi_i|\frac{-\hbar^2\nabla^2_{\vec{r}}}{2m_e} + V_{ion}|\phi_i\rangle + \frac{e^2}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{\vec{r}-\vec{r}'}|\phi_i\phi_j\rangle - \frac{e^2}{2}\sum_i\sum_{j\neq i}\langle\phi_i\phi_j|\frac{1}{\vec{r}-\vec{r}'}|\phi_j$$

Assim obtém-se as equações de Hartree-Fock (Ver o Ap. C) que são da forma:

$$\left[\frac{-\hbar^2\nabla^2_{\vec{r}}}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) - e^2\sum_{j\neq i}\langle\phi_j|\frac{1}{|\vec{r}-\vec{r}'|}|\phi_i\rangle\phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}). \tag{3.15}$$

Percebe-se que a Eq. (3.15) assemelha-se a Eq. (3.12), porém aparece um novo termo, que é chamado de termo de "exchange", termo esse que não possui análogo clássico. Então, a equação de Hartree-Fock toma a forma:

$$\left[\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m_e} + V_{ion}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) + V_i^X(\vec{r})\right]\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}), \tag{3.16}$$

onde $V_i^X(\vec{r})$ representa o potencial de troca (exchange). Da mesma forma que a equação de Hartree, a equação de Hartree-Fock é resolvida pelo método de autoconsistência (ver a Fig. 7).

3.4 Teoria do Funcional da Densidade: DFT

A teoria do funcional da densidade é atualmente o método mais usado em cálculos em estrutura eletrônica. A ideia principal da teoria do funcional da densidade (DFT) é ter a densidade eletrônica como papel central. Assim, o foco passa a ser uma função escalar de apenas 3 variáveis, ao invés da função de onda eletrônica que apresenta dependência em $3N$ coordenadas espaciais (N o número de elétrons). Essa idéia teve origem nos trabalhos de Thomas e Fermi, mas a teoria conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) teve origem no trabalho de Hohenberg-Kohn [37]. Neste artigo seminal, são apresentados os dois teoremas básicos da DFT, os quais enunciamos a seguir.

Teorema 1. O potencial externo sentido pelos elétrons é determinado univocamente (a menos de uma constante) pela densidade eletrônica do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$.

Teorema 2. A energia total do sistema pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica. O mínimo global deste funcional é dado pela energia do estado fundamental do sistema, e a densidade $\rho(\vec{r})$ que minimiza o funcional é a densidade exata do estado fundamental.

Em especial, o segundo teorema coloca a densidade eletrônica em um papel central, uma vez que o processo de busca do estado fundamental do sistema pode ser realizado por meio da minimização de um funcional em relação a $\rho(\vec{r})$. Entretanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não estabelecem um procedimento sistemático para se resolver o problema de muitos elétrons. Tal procedimento foi desenvolvido posteriormente, como descrito na próxima seção.

3.5 O ansatz de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham apresentaram uma proposta para se obter, por meio dos teoremas de Hohenberg-Kohn, um conjunto de equações separadas para os elétrons de um sistema molecular [38]. A idéia básica de Kohn-Sham é definir um sistema auxiliar, que apresenta uma densidade eletrônica do estado fundamental idêntica à do sistema original. Entretanto, os elétrons são não-interagentes neste sistema auxiliar e estão submetidos a um potencial efetivo. O hamiltoniano de um elétron para esse sistema auxiliar de partículas independentes é dado por

$$\hat{H}_{aux} = -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}(\vec{r}), \tag{3.17}$$

onde $V_{eff}(\vec{r})$ é o potencial efetivo. As soluções ψ_i (com autovalores ε_i) desta equação são chamados de orbitais de Kohn-Sham, de modo que o estado fundamental do sistema é obtido preenchendo estes estados a partir daqueles de autovalores mais baixos. Neste sistema auxiliar, a densidade do sistema é escrita como

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \mid \psi_i(\vec{r}) \mid^2, \tag{3.18}$$

e a energia cinética T_s de partículas independentes é dado (em unidades atômicas) por

$$T_s = -\frac{1}{2}\sum\sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_i \mid \nabla^2 \mid \psi_i \right\rangle = \sum_{\sigma}\sum_{i=1}^{N} \mid \nabla\psi_i(\vec{r}) \mid^2 . \tag{3.19}$$

A passagem do primeiro membro para o segundo da Eq. (3.19) se encontra no Ap. (A.7). A energia de Hartree é definida como

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2}\int d^3\vec{r}d^3\vec{r}' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{\mid \vec{r}-\vec{r}' \mid}. \tag{3.20}$$

O funcional da energia pode ser escrito como

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\vec{r} V_{ext}(\vec{r})n(\vec{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n], \tag{3.21}$$

onde E_{II} é a interação entre os núcleos. Note que aqui substituimos a energia cinética do sistema interagente pela energia cinética de elétrons independentes. A diferença entre essas energias e todos os demais efeitos de correlação são incluídos (juntamente com a energia de *exchange*) no termo $E_{xc}[n]$, que é a energia de troca e correlação ("exchange and correlation"). Considerando a forma apresentada na Eq. 3.18 para a densidade eletrônica e realizando o processo de minimização do funcional de energia com relação à densidade (conforme o segundo teorema de Hohenberg-Kohn), obtém-se as equações de Kohn-Sham [39, 40]

$$(H^{\sigma}_{KS} - \varepsilon^{\sigma}_i)\,\psi^{\sigma}_i = 0, \tag{3.22}$$

$$V^{\sigma}_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V^{\sigma}_{xc}(\vec{r}), \tag{3.23}$$

onde $V_{ext}(\vec{r})$,$V_{Hartree}(\vec{r})$ e $V_{xc}^{\sigma}(\vec{r})$ correspondem ao potencial devido a campos externos, o potencial de Hartree e o potencial de troca-correlação (*exchange-correlation*). Uma vez que a forma analítica da energia de troca e correlação fosse conhecida, poderíamos resolver o problema de maneira exata. Entretanto, já qua a forma exata dessa energia não é conhecida, a implementação prática da DFT só pode ser realizada de forma aproximada. Entre as principais aproximações para a energia de troca e correlação, podemos listar a aproximação da densidade local (LDA) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA). Esses funcionais serão apresentadas na seção 3.6.

3.6 A energia e o potencial de troca-correlação: $E_{xc}(\vec{r})$ e $V_{xc}(\vec{r})$

Teoricamente, as equações de Kohn-Sham fornecem uma solução exata para o problema eletrônico, mas o funcional de troca-correlação não tem forma analítica conhecida. Por isso é preciso fazer aproximações para este termo. Uma das aproximações mais usadas é a aproximação da densidade local (LDA). A idéia principal é aproximar a energia de troca-correlação localmente pelo valor correspondente a um gás de elétrons homogênio[34]. A LDA é baseada sobre a expressão exata da energia de troca (E_x^{σ}/N^{σ})[40]. Nesta aproximação, o funcional pode ser expressa da seguinte forma

$$E_{xc}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([n],\vec{r}), \tag{3.24}$$

o termo $\varepsilon_{xc}([n],\vec{r})$ é a energia por elétron, que depende somente da posição $\vec{r}$ e da densidade $n(\vec{r},\sigma)$.

Por outro lado, a aproximação do gradiente generalizado (GGA) denota uma variedade proposta para fornecer um funncional adequado para sistemas não-homogêneos[40], de forma que a energia de troca-correlação por partícula é escrita não só em termos da densidade, mas também do módulo do seu gradiente. Esse funcional é escrito como

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}\left[n^{\uparrow},n^{\downarrow}\right] &= \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(n^{\uparrow},n^{\downarrow},\mid \nabla n^{\uparrow} \mid,\mid \nabla n^{\downarrow} \mid,\ldots) \\ &\equiv \int d^3 r n(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{np} F_{xc}(n^{\uparrow},n^{\downarrow},\mid \nabla n^{\uparrow} \mid,\mid \nabla n^{\downarrow} \mid,\ldots), \end{aligned} \tag{3.25}$$

onde F_{xc} é adimensional e ε_{xc}^{np} é a energia de troca de um gás não polarizado.

3.6.1 Pseudopotenciais

A ideia principal da teoria do pseudopotencial é descrever o núcleo atômico e os elétrons mais internos por um potencial mais suave, facilitando o cálculo das funções de onda dos elétrons de valência. Deste modo substituimos a função de onda oscilante próxima ao núcleo por outra mais suave mais suave, mas que fornece os mesmos valores da função de onda original fora de um raio

o qual chamamos de raio de corte. Isso porque devido à forte repulsão coulombiana, próximo ao núcleo (caroço), a função de onda torna-se extremamente oscilante. Os pseudospotenciais são usados para suavizar as curvas das funções de onda próximo ao caroço, ou seja, substituir o potencial Coulombiano por potencial iônico efetivo, mas contendo as mesmas informações da função de onda original para além do raio de corte.

Troullier e Martins[41] apresentaram um procedimento para gerar pseudopotenciais chamados de pseudopotenciais de conservada. Isso porque esses potenciais são definidos de forma a conservar a norma das funções de onda dentro do raio de corte. A forma mais suave das pseudofunções de onda diminui os esforços computacionais nos cálculo dos elementos de Hamiltoniano. Eles concluíram que os pseudospotenciais são extremamente eficientes, onde a eficiência (usando a LDA para funcional de troca e correlação) foi-se verificada para os elementos de primeira linha, metais de transição e elementos de terras raras.

Troullier e Martins partiram de um procedimento proposto por Kerker[42], para que pudessem gerar uma família de pseudopotenciais com conservação da norma, isto é, dentro do raio de corte r_c. Então, com a seguinte definição de Kerker, escrevemos

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_l^{AE}(r) & se \quad r \geq r_{cl} \\ r^l exp[p(r)] & se \quad r \leq r_{cl} \end{cases} \tag{3.26}$$

onde p(r) é um polinômio com $n = 6$ em r^2,

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}. \tag{3.27}$$

Para encontrar os coeficientes deve-se considerar quatro regras gerais[41]:

1. Conservação da norma da carga dentro do raio de corte r_c, o que resulta na equação

$$2c_0 + ln\{\int_0^{r_c} r^{2(l+1)} exp\,[2p(r) - 2c_0]\,dr\} = ln\{\int_0^{r_c} r^2 \mid R_{AE}^l \mid^2 dr\}; \tag{3.28}$$

2. Continuidade da pseudofunção de onda e as quatro primeiras derivadas para r_c;

5. A curvatura zero do pseudopotencial exibido na origem, $V_{sc}''(0) = 0$, é da forma:

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0. \tag{3.29}$$

As derivadas das funções de onda e potencial selecionado podem ser obtidas a partir das funções de onda de todos o elétrons e do potencial selecionado usando[34].

3.7 O método de tight-binding

Na seção 3.4 falou-se a respeito da teoria do funcional da densidade, que foi e é uma das teorias mais usadas na física do estado sólido. No entanto, a DFT possui um elevado custo computacional quando trata-se de cálculos com muitos elétrons. Já o método de tight-binding tem custo computacional reduzido, uma vez que as interações são aproximadas para vizinhos próximos. Portanto, o objetivo deste capítulo é apresentar a fundamentação da aproximação de tight-binding[2].

3.7.1 Aproximação de tight-binding

A aproximação de tight-binding aplica-se a elétrons que mantém um certo carácter localizado, por exemplo, os elétrons 2p do C, 3d Fe, 3p do silício, etc.

Para um átomo isolado, seja $\phi(\vec{r})$ um autoestado (normalizado e não degenerado) de um elétron correspondendo a uma autoenergia E_0. Então, o fundamento da aproximação de tight-binding é supor que, para os elétrons de camadas mais internas, a superposição das funções de onda é muito pequena para átomos vizinhos. Esta suposição implica que a energia extra do elétron no cristal é muito menor do que a energia que ele possuía no átomo. Então, pode-se escrever o hamiltoniano como sendo a soma do hamiltoniano do cristal mais a contribuição do átomo:

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_{cr} + \mathscr{H}_{at}. \tag{3.30}$$

A partir da Eq. (3.30) tem-se uma equação de autovalor da seguinte forma

$$\mathscr{H}_{at}\phi(\vec{r}) = E_0\phi(\vec{r}). \tag{3.31}$$

Agora usando uma combinação linear dos orbitais atômicos (**LCAO**) a função de onda (normalizada) do elétron para qualquer ponto da rede é dada por:

$$\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi(\vec{r}-\vec{R}), \tag{3.32}$$

ou seja, para um elétron que está num ponto $\vec{R}$ da rede, sua função de onda pode ser aproximada por $\psi(\vec{r}-\vec{R})$. A Eq. (3.32) é a função de onda do elétron no cristal, onde esta satisfaz o teorema de Bloch.

Agora pode-se perguntar como as energias E_0 do elétron no átomo são modificadas por $\mathscr{H}_{cr}$. Para isto basta calcular $\langle\mathscr{H}_{cr}\rangle$. Ou seja:

$$\Delta E_k \equiv \langle\psi_k^*(\vec{r}) \mid \mathscr{H}_{cr} \mid \psi_k(\vec{r})\rangle, \tag{3.33}$$

$$\Delta E_k = \int \psi_k^*(\vec{r})\mathscr{H}_{cr}\psi_k(\vec{r})d^3r = \frac{1}{N}\sum_{\vec{R}}\sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')}\int \phi_k^*(\vec{r})\mathscr{H}_{cr}\phi_k(\vec{r})d^3r \tag{3.34}$$

[2] A aproximação de tight-binding é comumente conhecida com aproximação de ligação forte devido as funções de onda manterem, aproximadamete, um carácter localizado nos orbitais mais internos[43].

onde usou-se a notação $\Phi_{\vec{R}} \equiv \phi(\vec{r}-\vec{R})$. A energia total do elétron no cristal será $E_k = E_0 + \triangle E_k$.

Para $N-$ *vizinhos*, mantendo os termos da Eq. 3.34 em que $\vec{R} = \vec{R}'$ (pertubação da rede sobre o sítio $\vec{R}$) e aqueles que onde $\vec{R}$ e $\vec{R}'$ diferem somente da distância entre primeiros vizinhos, tem-se

$$\Delta \mathrm{E}_k = \int \phi^*_{\vec{R}} \mathscr{H}_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3 r + \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}-\vec{R}')} \int \phi^*_{\vec{R}} \mathscr{H}_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3 r. \tag{3.35}$$

Substituindo $\varepsilon_0 = -\int \phi^*_{\vec{R}} \mathscr{H}_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3 r$, $\vec{d} = \vec{R} - \vec{R}'$ e $\gamma = -\int \phi^*_{\vec{R}'} \mathscr{H}_{cr} \phi_{\vec{R}} d^3 r$ na Eq. (3.35), obtém-se uma equação geral do tipo

$$\Delta \mathrm{E}_k = -\varepsilon_0 - \sum_{\vec{R}} \sum_{\vec{R}'} \gamma_{ij} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}}. \tag{3.36}$$

Da Eq. (3.36), deriva-se a hamiltoniana de tight-binding, que tem a seguinte forma:

$$\mathscr{H} = \sum_i \sum_j \varepsilon_0 \mid \phi_i \rangle \langle \phi_j \mid + \sum_i \sum_{j \neq i} \gamma_{ij} e^{i\vec{k}\cdot\vec{d}} \mid \phi_i \rangle \langle \phi_j \mid . \tag{3.37}$$

Na forma matricial a Eq. (3.37) fica

$$\mathscr{H} \doteq \begin{pmatrix} \langle 1 \mid \mathscr{H} \mid 1 \rangle & \cdots & \langle 1 \mid \mathscr{H} \mid N \rangle \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle 1 \mid \mathscr{H} \mid N \rangle & \cdots & \langle N \mid \mathscr{H} \mid N \rangle \end{pmatrix}, \tag{3.38}$$

ou na seguinte forma

$$\mathscr{H} \doteq \begin{pmatrix} \mathscr{H}_{11} & \cdots & \mathscr{H}_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathscr{H}_{MN} & \cdots & \mathscr{H}_{NN} \end{pmatrix}. \tag{3.39}$$

3.7.2 Parâmetros de Slater-Koster

Como os parâmetros ε_0 e γ_{ij} são integrais no espaço real e as funções de onda não são conhecidas, então **J. C. Slater** e **G. F. Koster**[44] ao invés de tentarem resolverem as integrais (sendo estas muito complicadas), usaram o método de interpolação de dados e criaram uma grande tabela dos valores matriz Hamiltoniana. Na Tab. 1 estão alguns parâmetros γ_{ij} e na Fig. 8 estão algumas das possíveis ligações entre os orbitais[40].

Tabela 1 – Tabela de elementos de matriz de **dois centros** contendo os parâmetros de Slater-Koster.

Elemento	Expressão
$\gamma_{s,s}$	$\gamma_{ss\sigma}$
γ_{s,p_x}	$x^2 \gamma_{sp\sigma}$
γ_{p_x,p_x}	$x^2 \gamma_{pp\sigma} + (1-x^2)\gamma_{pp\pi}$
γ_{p_x,p_z}	$xz(\gamma_{pp\sigma} - \gamma_{pp\pi})$

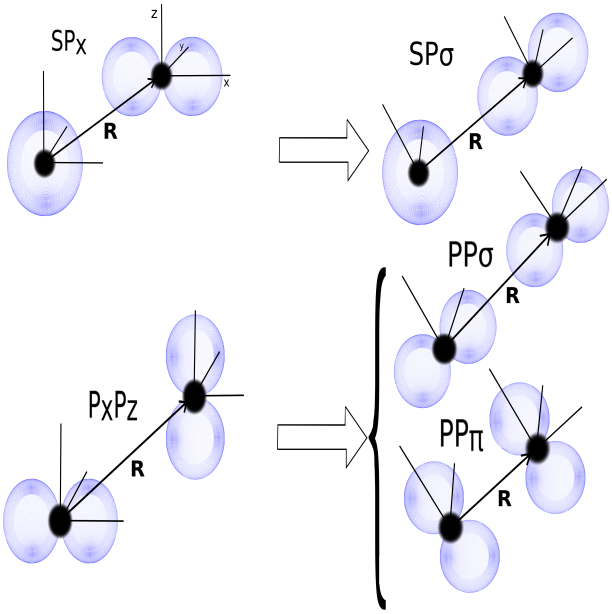


Figura 8 – Figura esquemática representando as ligações entre os orbitais sp_x e p_xp_z, onde estes estão separados por uma distância $\vec{R}$.

Da Fig. 8 percebe-se que a ligação do orbital[3] s com p_x pode ser escrita em termo de σ, e p_x com p_z em termos de σ e π[4]. Apesar de existirem parâmetros para vários orbitais, aproveitou-se a hibridização desses e usou-se somente a contribuição dos orbitais π em nossos cálculos.

3.7.3 Contribuição dos orbitais p_z

Na maioria dos materiais baseados à carbono, as propriedades mais relevantes ocorrem devida as interações entre os orbitais p_z. Essas interações são do tipo $\gamma_{pp\pi}$. Isso ocorre devido aos orbitais σ se interpenetram de tal forma a adquirirem uma maior estabilidade, já os orbitais π as funções de onda se sobrepõe fracamente, resultando numa estabilidade inferior as dos orbitais σ. Por isso, às ligações σ são mais fortes do que às ligações π. Como os orbitais σ são mais estáveis, os elétrons transitam com maior facilidade nos orbitais π. Por isso, a maior contribuição para as propriedades eletrônicas próximo ao nível de Fermi é devido aos orbitais p_z.

3.8 Metodologia

A maior parte dos cálculos feitos nesta dissertação utilizaram a teoria do funcional da densidade (DFT)[39], como implementada no pacote computacional SIESTA[46]. Para resolver as equações Kohn-Sham, usou-se a base dupla ζ mais uma função de polarização, onde esta usa duas funções radiais por momento angular e outra de momento angular maior, isto é, para os elétrons de

[3] Lembrar que os elementos de matriz da Tab. 1 são de dois centros.

[4] Quando escreve-se ψ em termos das funções de onda de átomos isolados, o que faz-se na verdade é escrever em termos de fuções de onda não ortogonais. Então, o que Slater e Koster fizeram foi reescrever estas funções em novas funções ortogonais, com as mesma propriedades, usando o método de Löwdin[45].

valência. Para o termo de troca e correlação, utilizamos o funcional GGA (3.4). Os "elétrons de caroço" foram descritos pelos pseudopotenciais com norma conservada de Troullier-Martin[41].

Para o cálculo de estrutura eletrônica usou-se o método de supercélula. Usou-se um grid Monkhorst-Pack de $12x1x1$ para uma célula unitária de comprimento de $\sim 23,75$ Å. Para calcular algumas integrais e a representação da densidades de carga e potenciais o SIESTA utiliza um *grid* 3D finito. A refinação do cálculos, determinada pelo parâmetro chamado de *mesh cutoff*, foi de $200\,Ry$. A tolerância de força usada foi de $0.05\,eV$Å para a otimização de coordenadas, isto é, os cálculos param quando a força atômica máxima for menor que $0,05\,eV$. Por último, cálculos adicionais foram feitos usando o método tight-binding, como está implementado no pacote computacional Tbfor[47], usando uma aproximação de primeiros vizinhos com energia de hopping de $-3.0\,eV$ [6].

CAPÍTULO

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho estudamos a estrutura eletrônica de sistemas concebidos a partir de moléculas obtidas da abertura do C_{60}. Na Fig. 9, (a-e) está ilustrado o processo de formação das moléculas que foram tomadas como base para formação destas estruturas. Os símbolos α e β, na Fig. 9 (f), representam às diferentes formas de ligações entre estas estruturas. As moléculas na Fig. 9(d-e) foram chamadas de blocos B e A. As estruturas da Fig. 9 (g-l) foram o foco no nosso trabalho. Elas foram propostas e nomeadas conforme os blocos A e/ou B são interligados uns aos outros: (g) GNR-l-AB, (h) GNR-l-BB, (i) GNR-t-BA, (j) GNR-t-AB, (k) GNR-o-AA e (l) GNR-o-AB. Os sistemas foram classificados em três categorias diferentes, dependendo da maneira em que as moléculas foram unidas: longitudinal (l), transversal (t) e oblíquo (o). Para a categoria "l", considerou-se que as moléculas A e/ou B foram interligadas ao longo da diração longitudinal, de forma alternada, entre A e/ou B. Para o grupo "t", A e B foram montadas com orientação ortogonal umas às outras, de forma alternada. Já para categoria "o", as moléculas foram unidas sequencialmente numa orientação oblíqua relativa à direção periódica. Na nomenclatura GNR-x-YZ, x representa o tipo "l", "t" ou "o" da nanofita e Y e Z representam as moléculas básicas utilizadas (A ou B).

Nas seções seguintes, discutiremos a estrutura eletrônica de cada tipo "l", "t" ou "o" de nanofitas. Em seguida discutiremos como as propriedades das mesmas sem comportam com a largura.

4.1 Estrutura eletrônica dos sistemas GNR-l-AB e GNR-l-BB

A célula unitária do sistema GNR-l-AB é destacada pelo retângulo da Fig. 9 (g). O comprimento desta célula é de cerca de 9.02 Å. Sua célula unitária pode ser vista como a ligação entre duas moléculas de naftaleno, onde esses blocos alternam-se na direção longitudinal, por isso a

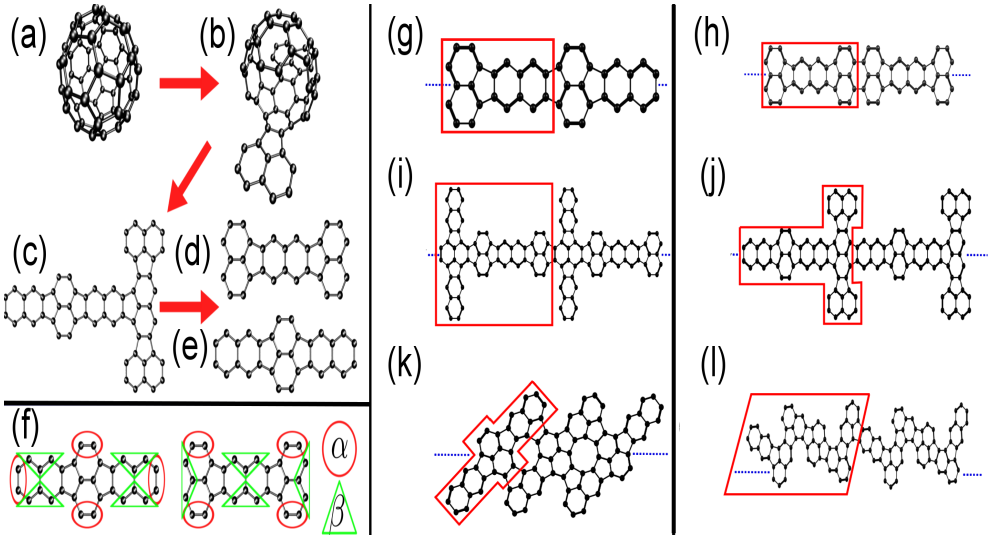


Figura 9 – (a-e) Ilustração do proceso de colapso e formação de estruturas planares, onde (d) e (e) representam moléculas B e A. Em (f) estão ilustrados as possíveis ligações (α e β) das moléculas. *A Fig. 9 (a-f) foi adaptada do artigo de Passos et al.* Em (g-l) estão ilustradas as diferentes estruturas formadas pela colagem das moléculas de A e B.

nomenclatura é GNR-l-AB: "GNR" para "Graphene nanoribbons", "l" para longitudinal e "AB" referindo-se às moléculas que se unem.

Calculou-se as propriedades eletrônicas do sistema GNR-l-AB, usando a DFT, e encontrou-se um "gap" (direto) de $1,30\,eV$ próximo do nível de Fermi E_F no ponto Γ, revelando as características de um semicondutor. Ao analisar a densidade projetada de estados (PDOS), na Fig. 10 (b), vê-se a contribuição dos (I) orbitais π do carbono, (II) orbitais σ do carbono e (III) orbitais do hidrogênio. Também, percebe-se que, próximo do nível de Fermi, há uma maior domínio da contribuição (I), mostrando que o caráter dos estados de fronteira é dominado pelos orbitais π, assim como ocorre no grafeno e suas nanofitas convencionais. Isso nos permite dizer que uma descrição TB baseada só no orbital π pode fornecer bons resultados. A densidade local de estados (LDOS) da banda de condução e do topo da banda de valência está representada na Fig. 9 (c-d). Esses dados confirmam a maior contribuição dos orbitais π do carbono para os estados de fronteira. Também vemos que os dímeros CC centrais dos dois blocos tipo naftaleno não contribuem para o estado de valência, enquanto apenas o dímero central do bloco ortogonal não contribui para o caso do estado de condução.

As propriedades eletrônicas do sistema GNR-l-BB estão ilustradas na Fig. 10(e-h). Neste caso, apenas moléculas do tipo B são ligadas umas às outras ao longo da direção longitudinal. Para este segundo sistema encontrou-se um gap de $0,89\,eV$, para o ponto Γ, que é menor do que o do sistema GNR-l-AB. Uma possível explicação para esta diminuição é o fato de este sistema apresentar um maior sistema grafítico (com apenas hexágonos) entre dois blocos tipo naftaleno sucessivos, permitindo uma maior delocalização dos elétrons em comparação com o caso anterior. Apesar da diferença de gap, o sistema GNR-l-BB apresenta características similares ao sistema GNR-l-AB, onde a largura dessas duas estruturas medem $\sim 4,92\,$Å e o comprimento da GNR-l-

AB é de $\sim 13,2$ Å. Podemos verificar essas semelhanças ao se avaliar a PDOS (Fig. 10(f)), que mostra novamente o domímio dos estados π. A LDOS também mostra distribuições semelhantes ao caso do sistema GNR-l-AB.

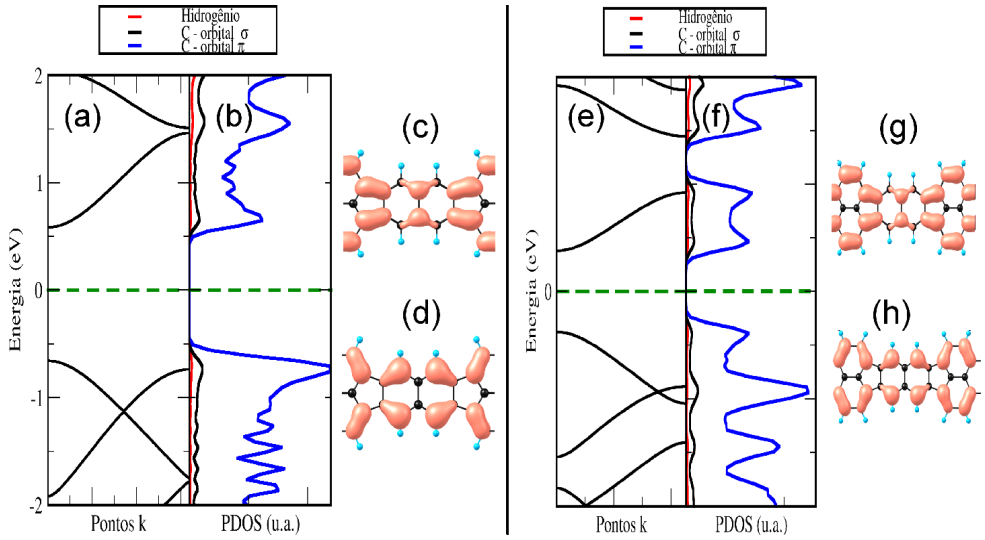


Figura 10 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas, (b) contribuição da PDOS e LDOS para a banda de condução (c) e valência (d) para o ponto Γ do sistema GNR-l-AB. A mesma informação é válida para o sistema GNR-l-BB em (e-h)

4.2 Estrutura eletrônica das estruturas GNR-t-AB e GNR-t-BA

A Fig. 9(j) está ilustrando a estrutura geométrica do sistema GNR-t-AB, onde seu comprimento e sua largura são de $\sim 20,4$ Å e $\sim 13,4$ Å. Diferentemente das estruturas GNR-l-AB e GNR-l-BB, as moléculas do sistema GNR-t-AB dispõe-se transversalmente umas com relação às outras (por isso que na nomenclatura aparece o caractere "t", que significa transversal). No caso GNR-t-AB, as moléculas tipo A tem sua disposição paralela à direção periódica, enquanto as do tipo B são dispostas ortogonais às do tipo A.

Analisou-se a estrutura de bandas desse sistema (cálculos feitos com a DFT), conforme mostrado na Fig. 11(a), e verificou-se um gap de $1,23 eV$ (direto) no ponto Γ. Este gap é semelhante ao do sistema GNR-l-AB. Novamente, a PDOS separada em contribuições (I) (II) e (III) mostra que há uma maior contribuição dos orbitais π do carbono para os estados eletrônicos no entorno do nível de Fermi. Foram feitas as representações da LDOS (Fig. 11(c-d)) e observou-se uma distribuição espacial semelhante ao caso do sistema GNR-l-AB. Note que a estrutura GNR-t-AB pode ser vista como um sistema GNR-l-AB ao qual foram adicionados blocos tipo naftaleno por meio de ligações $\alpha - \beta$ (onde α vem da GNR-l-AB e β vem do naftaleno extra) nas laterais. A LDOS mostra uma contribuição menor dos átomos desses blocos extras, mostrando uma pobre hibridização entre os orbitais da parte tipo GNR-l-AB e os orbitais da parte dos naftalenos extras. Isso explica o fato do gap de GNR-l-AB e GNR-t-AB serem tão próximos.

A estrutura geométrica e a estrutura de bandas do sistema GNR-t-BA está ilustrada nas Fig. 9(i) e Fig. 11(e). O comprimento e a largura dessa estrutura é de $\sim 19,4$Å e $\sim 15,6$Å. Do ponto de vista geométrico, a estrutura GNR-t-BA se assemelha à estrutura GNR-t-AB, sendo que as moléculas A e B trocam de posição entre si. Além disso, as estruturas GNR-t-AB e GNR-t-BA têm características semelhantes, pois a GNR-t-BA também pode ser vista como uma GNR-l-AB à qual foram adicionados blocos tipo naftaleno nas laterais, mas agora por meio de ligações $\beta - \alpha$ (onde β vem da GNR-l-AB e α vem do naftaleno extra). Pde-se ver tal comportamento ao se comparar o seu gap de $1,24\,eV$ com o gap do sistema GNR-t-AB, de $1,23\,eV$, e com o gap do sistema GNR-l-AB, de $1,30\,eV$. Novamente a PDOS (Fig. 11(f)) mostra domínio dos orbitais π e a LDOS para os estados de fronteira mostra semelhança com os casos GNR-t-AB e GNR-l-AB.

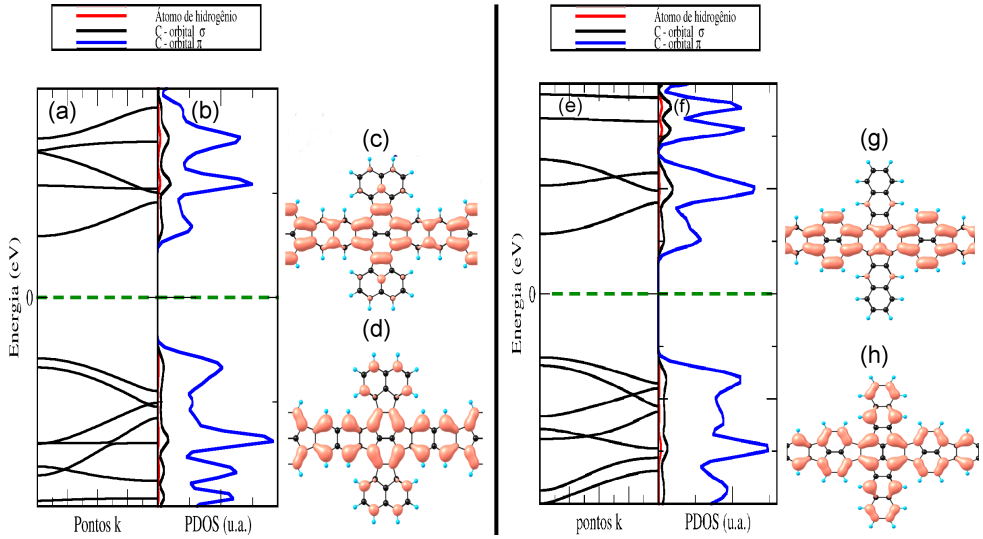


Figura 11 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas, (b) contribuição da PDOS e LDOS para a banda de condução (c) e valência (d) para o ponto Γ do sistema GNR-t-AB. A mesma informação é válida para o sistema GNR-t-BA em (e-h).

4.3 Estrutura eletrônica das estruturas GNR-o-AA e GNR-o-AB

A estrutura GNR-o-AA tem $\sim 15,6$Å de comprimento e $\sim 4,92$Å de largura. Sua forma geométrica pode ser visualizada na Fig. 9(k). Quando o sistema GNR-o-AA é replicado na direção periódica, formam-se octógonos, como pode ser visto na Fig. 9(k). Estes octógonos influenciam nos estados eletrônicos, conforme será visto ainda nesta seção. Note que poderiamos também definir uma configuração GNR-o-BB, mas a mesma teria uma estrutura atômica idêntica ao caso GNR-o-AA.

Calculou-se a estrutura de bandas do sistema GNR-o-AA (cálculos feitos com a DFT) e verificou-se um gap indireto de $0,74\,eV$ de Γ (banda de valência) para X (banda de condução) (ver a Fig. 12(a)). Ao analisar-se a PDOS, percebe-se que há uma maior contribuição dos estados π próximo ao nível de Fermi. Olhando-se para a LDOS (Fig. 12(c-d)), os estados estão mais concentrados

nos octógonos para a banda de condução. Já na banda de valência os estados são distrituídos de maneira mais uniforme ao longo da estrutura. Note que od dímeros centrais dos blocos A pouco contribuem para estes estados de fronteira.

A GNR-o-AB é diferente da GNR-o-AA, pois apresenta um gap direto de $1,48\,eV$ para o ponto Γ. Notamos que as bandas de valência e condução apresentam dispersão muito pequena. Isso pode ser explicado pela distribuição de LDOS desses estados. Note que a Fig. 12(e) mostra que os estados da banda de condução se contentram majoritariamente na porção tipo A da célula unitária, mostrando uma pobre distribuição ao longo do setor da molécula B. Este é o sistema com maior gap de todos os sistemas aqui estudados.

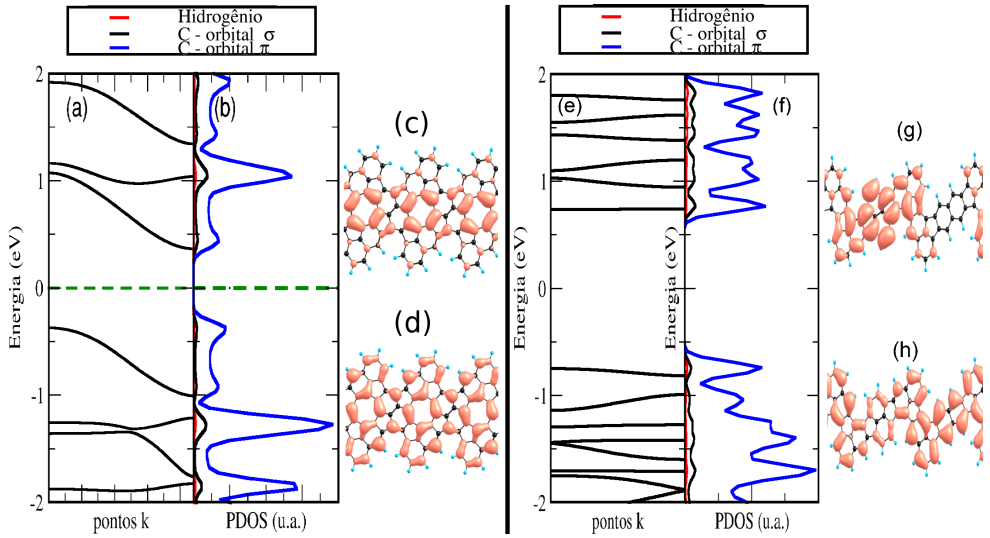


Figura 12 – (a) Estrutura de bandas eletrônicas, (b) contribuição da PDOS e LDOS para a banda de condução (c) e valência (d) para o ponto Γ do sistema GNR-o-AA. A mesma informação é válida para o sistema GNR-o-AB em (e-h

4.4 Comportamento com a largura do sistema

Nas seções anteriores, discutimos as propriedades eletrônicas dos sistemas “l”, “t” e “o”, onde os cálculos foram realizados utilizando-se a teoria do funcional da densidade (DFT). Nosso próximo passo foi buscar entender como as propriedades eletrônicas (de maneira mais específica, o gap) se comportam à medida que esses sistemas se tornam mais largos. Para isso, consideramos sistemas compostos pela justaposição lateral das nanofitas que estudamos nas seções anteriores. Para simplificar a discussão, foi adotada a seguinte notação: GNR-x-YZ-n, onde x refere-se aos sistemas “l”, “t” e “o”, “YZ” às possíveis moléculas “A” ou “B” (AA, AB, BA e BB) e n representa o número de fitas GNR-x-XY replicadas lateralmente. Na Fig. 13 apresentamos, por exemplo, a estrutura atômica de uma GNR-l-AB-3, composta pela justaposição lateral de 3 fitas do tipo GNR-l-AB.

Estudamos as propriedades eletrônicas dos sistemas GNR-l-AB-n, GNR-t-AB-n, GNR-o-AA-n e GNR-o-AB-n para n=1,2,3,4 por meio de cálculos DFT. No caso do sistema GNR-t-AB-n

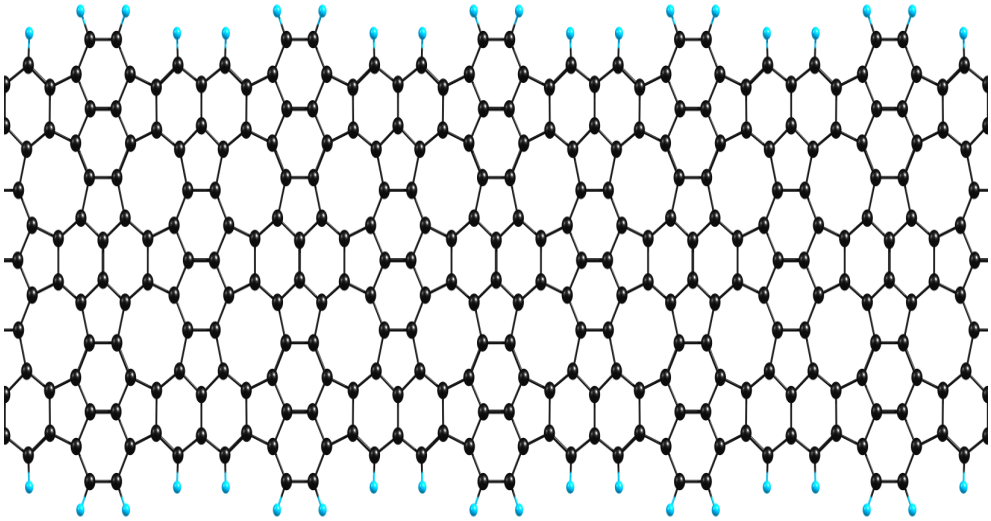


Figura 13 – Ilustração da estrutura atômica de uma GNR-l-AB-3.

consideramos duas possibilidades de ligação lateral, uma via ligações $\alpha - \beta$ e outra via $\beta - \beta$. Na tabela 2 estão representados os valores dos gaps de energia (em eV). Percebe-se que quando n aumenta os valores do gap tendem a diminuir. Para $n = 1$, somente o sistema GNR-o-AA apresenta-se com um gap indireto. A partir de $n = 2$, não somente o sistema GNR-o-AA, mas também o GNR-t-AB ($\beta - \beta$) apresentam gap indireto para cada n. Ao analisarmos os valores dos gaps de energia desta tabela, observa-se que somente a estrutura GNR-o-AA vai a zero quando $n \to 4$ e, claramente vê-se que as estruturas GNR-t-AB-n tendem a valores diferentes. Para estimar o comportamento desses sistemas para valores maiores que $n = 4$, realizamos cálculos utilizando o método tight-binding.

Tabela 2 – Valores dos gaps de energias (em eV) com cálculos feitos utilizando a teoria DFT. Os valores de energia destacados em verde simbolizam que o gap dá-se de modo indireto.

Fita	**N=1**	**N=2**	**N=3**	**N=4**
GNR-l-AB-n	**1,30**	**0,48**	**0,17**	**0,05**
GNR-t-AB-n ($\alpha - \beta$)	**1,23**	**1,05**	**0,96**	**0,91**
GNR-t-AB-n ($\beta - \beta$)	**1,23**	**0,99**	**0,90**	**0,85**
GNR-o-AA-n	**0,74**	**0,18**	**0,01**	**0,00**
GNR-o-AB-n	**1,48**	**0,46**	**0,15**	**0,06**

Com o método TB, verificamos que somente os gaps de energia dos sistemas GNR-l-AB, GNR-o-AA e GNR-o-AB tendem a zero com o crescimento de n. Já os gaps das estruturas GNR-t-AB-n (com ligações $\alpha - \beta$) e GNR-t-BA-n tendem a um valor fixo de $\sim 0,60\,eV$, conforme ilustrado na Fig.14. Já o sistema GNR-t-AB-n (com ligações $\beta - \beta$) tende a um valor diferente ($\sim 0,83\,eV$). Esse comportamento é condizente com o gap dos sistemas 2D obtidos pelos limites GNR-x-YZ-n com $n \to \infty$. [2].

O limite dos sistemas GNR-l-AB-n, GNR-o-AA-n e GNR-o-AB-n com n tendendo a infininto correspondem à mesma estrutura 2D (chamada de Sheet-1 na referência [2]), a qual é metálica.

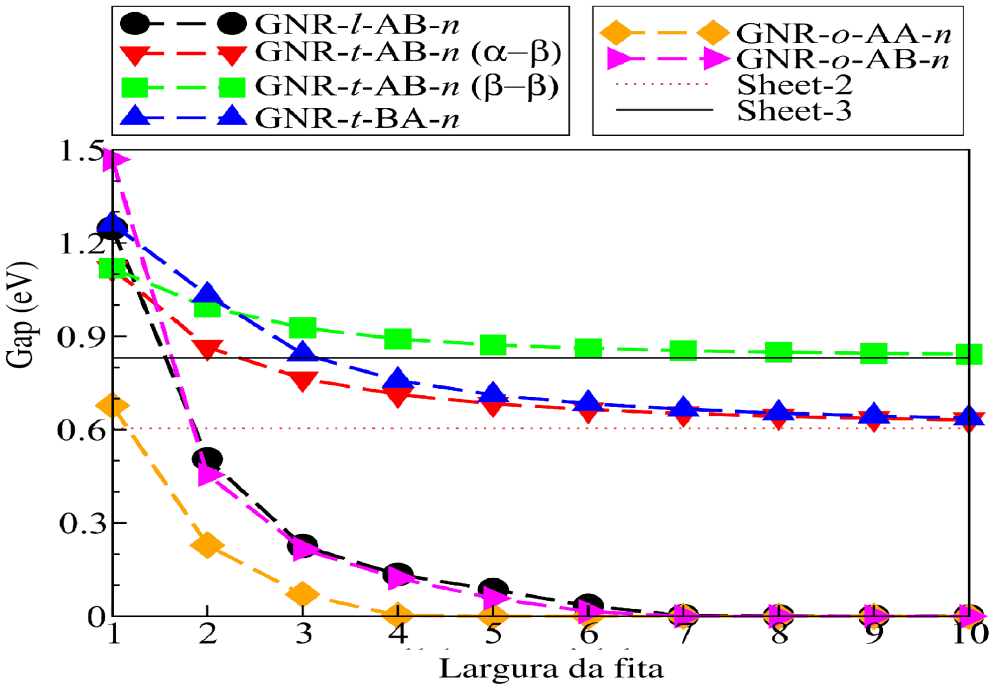


Figura 14 – Gap eletrônico das estruturas GNR-x-XY-n para $n = 1,2,\cdot,10$ e $n \to \infty$, limite calculado via tight-binding. Figura adaptada do artigo[2].

Os sistemas GNR-t-AB-n $(\alpha - \beta)$ e GNR-t-BA-n com n tendendo a infinito resultam em uma membrana 2D (chamada de Sheet-2) que é semicondutora com gap $\sim 0,60\,eV$. Finalmente, o limite 2D do caso GNR-t-AB-n $(\beta - \beta)$ corresponde a um sistema chamado de Sheet-3, que possui gap $\sim 0,83\,eV$ [2]. As bandas desses sistemas 2D são mostradas na Fig. 15,

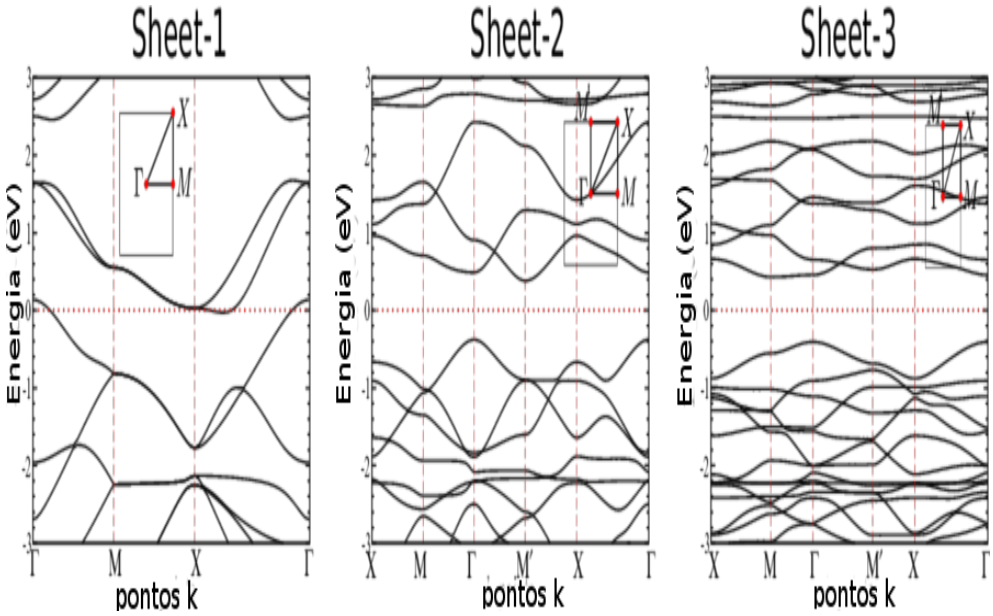


Figura 15 – Estrutura eletrônica dos limited 2D das fitas GNR-x-YZ-n. Figura adaptada da referência [2].

CAPÍTULO

5

CONCLUSÃO

Estudou-se as diversas montagens de duas moléculas originadas do fulereno C_{60} fragmentado e analisou-se as propriedades eletrônicas destes sistemas. Ao verificar as propriedades destes, observou-se uma ampla variação ou modulação do gap, ou seja, percebeu-se que os valores dos gaps variaram desde um valor mínimo de $0,0\,eV$ até um valor máximo de $\sim 1,5\,eV$. Ao analisar estruturas de bandas e a PDOS, verificou-se que estes sistemas apresentaram características semicondutoras ou metálicas com gap direto ou indireto (para casos específicos) dependendo da largura das fitas, mostrando a versatilidade destes sistemas para a composição de nanodispositivos. Além disso, verificou-se, em todos os sistemas, que próximo ao nível de Fermi as bandas sõa de dominância π, ou seja, os estados de fronteira são de dominância dos orbitais π. Também, observou-se que quando se aumenta a largura dos sistemas os gaps tendem ao limite 2D dos mesmos. Portanto, todas os sistemas apresentaram propriedades muito relevantes, do ponto de vista eletrônico. Com isso, tornam-se potenciais candidatos para confecção de dispositivos nanoeletrônicos.

APÊNDICE

A

CALCULO DOS VALORES ESPERADOS

Pode-se definir a densidade da seguinte maneira

$$n(\vec{r}) = \frac{\langle \psi \mid \hat{n}(\vec{r}) \mid \psi \rangle}{\langle \psi \mid \psi \rangle} \tag{A.1}$$

$$n(\vec{r}) = \frac{\int d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \cdots d^3\vec{r}_N \sum_\sigma \psi^*(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N) \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_i) \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N)}{\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \cdots d^3\vec{r}_N \mid \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N) \mid^2} \tag{A.2}$$

$$n(\vec{r}) = N \cdot \frac{\int d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \cdots d^3\vec{r}_N \sum_\sigma \mid \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N) \mid^2}{\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \cdots d^3\vec{r}_N \mid \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N) \mid^2} \tag{A.3}$$

onde $\hat{n}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r}-\vec{r}_i)$.

Usando a Eq. (A.3) pode-se calcular T_S^I em função de $n(\vec{r})$

$$T_S^I = -\frac{1}{2} \frac{\langle \psi \mid \nabla^2 \mid \psi \rangle}{\langle \psi \mid \psi \rangle} \tag{A.4}$$

$$T_S^I = -\frac{1}{2} \frac{\int d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \cdots d^3\vec{r}_N \int \cdots \int \nabla^2 \sum_\sigma \mid \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N) \mid^2 d^3\vec{r}_2 \cdots \vec{r}_N}{\int d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \cdots d^3\vec{r}_N \mid \psi(\vec{r},\vec{r}_2,\vec{r}_3 \cdots \vec{r}_N) \mid^2} \tag{A.5}$$

$$T_S^I = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 n(\vec{r}) d^3\vec{r} \tag{A.6}$$

$$T_S^I = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \int \nabla^2 \mid \psi_i^\sigma(\vec{r}) \mid^2 d^3\vec{r}. \tag{A.7}$$

ou na forma discreta

$$T_S^I = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma(\vec{r}) \mid \nabla^2 \mid \psi_i^\sigma(\vec{r}) \rangle \tag{A.8}$$

$$T_S^I = -\frac{1}{2} \sum_\sigma \sum_{i=1}^{N^\sigma} \psi_i^{\sigma *}(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i^\sigma(\vec{r}) \tag{A.9}$$

ou

$$T_S^{II} = \frac{1}{2}\sum_{\sigma}\sum_{i=1}^{N^\sigma} \mid \nabla \psi_i^\sigma(\vec{r}) \mid^2 \tag{A.10}$$

A diferença entre as Equações (A.9) e (A.10) é

$$T_S^I(\vec{r}) = T_S^{II}(\vec{r}) - \frac{1}{4}\nabla^2 n(\vec{r}) \tag{A.11}$$

Ambas definições são validas e são úteis dependendo do contexto[48].

APÊNDICE

B

EQUAÇÃO DE HARTREE

A função de onda para muitos elétrons é dada pelo *ansatz* de Hartree, ou seja, é o produto de todas as funções de onda de cada elétron individual:

$$\Phi(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \prod_{i=1}^{N} \phi_i(\vec{r}_i) \tag{B.1}$$

e o hamiltoniano é escrito como

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \hat{v}_2(i,j), \tag{B.2}$$

$$\hat{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2_{\vec{r}_i} + \mathscr{V}_{ext}(\vec{R}, \vec{r}_i), \tag{B.3}$$

$$\hat{v}_2(i,j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \tag{B.4}$$

O valor esperado da energia é

$$\begin{aligned}
E_H &= \frac{1}{N!} \langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle = \frac{1}{N!} \langle \Phi | \sum_{i=1}^{N} \hat{h}_i(i) | \Phi \rangle + \frac{1}{2N!} \sum_{j \neq i} \langle \Phi | \hat{v}_2 | \Phi \rangle && \text{(B.5)} \\
&= \sum_n \sum_{i,j} \langle \phi_{j_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{j_n}(\vec{r}_N | \hat{v}_2(\vec{r}_n) | \phi_{i_1}(\vec{r}_1) \cdots \phi_{i_N}(\vec{r}_N) \rangle && \text{(B.6)} \\
&= \sum_n \sum_{i,j} \langle \phi_{j_1} | \phi_{i_1} \rangle \cdots \langle \phi_{j_{n-1}} | \phi_{i_{n-1}} \rangle \langle \phi_{j_n} | \hat{h}(\vec{r}_n) | \phi_{i_n} \rangle && \text{(B.7)} \\
&\qquad \times \langle \phi_{j_{n+1}} | \phi_{in+1} \rangle \cdots \langle \phi_{j_N} | \phi_{i_N} \rangle && \text{(B.8)} \\
&= \sum_n \sum_{i,j} \delta_{j_1,i_1} \cdots \delta_{j_{n-1},i_{n-1}} \langle \phi_{j_n} | \hat{h}(\vec{r}_n) | \phi_{i_n} \rangle && \text{(B.9)} \\
&\qquad \times \delta_{j_{n+1},i_{n+1}} \cdots \delta_{j_N,i_N}, && \text{(B.10)}
\end{aligned}$$

para $i = j$, todos os deltas de Kronecker somem, restando somente

$$\langle \Phi | \sum_n \hat{h}_n(\vec{r}_n) | \Phi \rangle = \langle \phi_i | \sum_i \hat{h}_1(\vec{r}_n) | \phi_i \rangle. \tag{B.11}$$

Avaliando o termo do lado direito (segundo termo) do hamiltoniano, tem-se

$$\langle\Phi|\sum_{n\neq m}\hat{v}_2(\vec{r}_n,\vec{r}_m)|\Phi\rangle = \frac{1}{2N!}\sum_{n\neq m}\sum_{i,j}^{N!}\delta_{j_1,i_1}\cdots\delta_{j_{n-1},i_{n-1}} \tag{B.12}$$

$$\times\delta_{j_{n+1},i_{n+1}}\cdots\delta_{j_{m-1},i_{m-1}}\delta_{j_{m+1},i_{m+1}}\cdots\delta_{j_N,i_N} \tag{B.13}$$

$$\times\langle\phi_{j_n}(\vec{r}_n)\phi_{j_m}(\vec{r}_m)|\hat{v}_2(\vec{r}_n,\vec{r}_m)|\phi_{i_n}(\vec{r}_n)\phi_{i_n}(\vec{r}_m)\rangle \tag{B.14}$$

tem-se duas opções a serem consideradas,

$$\begin{cases} j_n = i_n \quad \text{e} \quad j_m = i_m \\ j_n = i_m \quad \text{e} \quad j_m = i_n \end{cases}$$

então,

$$\langle\Phi|\frac{1}{2N!}\sum_{n\neq m\hat{v}_2}|\Phi\rangle = \frac{(N-2)!N(N-1)}{2N(N-1)(N-2)!}\sum_{i,j}^{N}\langle\phi_i\phi_j|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle, \tag{B.15}$$

$$\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle = \langle\Phi|\hat{h}_1|\Phi\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}\langle\phi_i\phi_j|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle \tag{B.16}$$

apareceu $(N-2)!$ e $N(N-1)$ na Eq. (B.15) porque, primeiro, substitui-se a soma $\sum_{i,j}^{N!}$ por uma com índices fixos, segundo, a soma $\sum_{n\neq m}$ contribui $N(N-1)$ vezes[1].

Usando o método variácional obtém-se

$$\phi_k \longrightarrow \phi_k + \delta\phi_k, \qquad \delta\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle, \tag{B.17}$$

$$\delta F \equiv \delta\left[\langle\Phi|\hat{H}|\Phi\rangle - \sum_{i,j}\lambda_{i,j}(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{i,j})\right] = 0 \tag{B.18}$$

avaliando o primeiro termo da Eq. (B.17) separadamente, pode-se ver que

$$\delta\sum_i\langle\phi_i|\hat{h}_1|\phi_i\rangle = \sum_i\left(\langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_i\rangle + \langle\phi_i|\hat{h}_1|\delta\phi_k\rangle\right) \tag{B.19}$$

usando a hermiticidade[2], então

$$\delta\sum_i\langle\phi_i|\hat{h}_1|\phi_i\rangle = 2\sum_i\langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_i\rangle. \tag{B.20}$$

o segundo, que o termo mais complicado, fica

$$\delta\left[\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle - \sum_{i,j}\lambda_{ij}\left(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij}\right)\right] = 0 \tag{B.21}$$

$$\delta\langle\Phi|\sum_i\hat{h}_1|\Phi\rangle = \langle\delta\phi_k|\sum_i\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k|\sum_i\hat{h}_1|\phi_k\rangle^* \tag{B.22}$$

[1] Observe que $\sum_{i=m}^{N}C = C\,(N-m+1)$

[2] Usando o fato de que $\langle A|B\rangle = \langle B|A\rangle^*$.

definindo $\square$ como

$$\square \equiv \delta\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{i,j}\hat{V}_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2)|\Phi\rangle = \delta\{\frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}\langle\phi_i\phi_j|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle\} \tag{B.23}$$

$$\square = \frac{1}{2}\{\sum_i\left[\langle\delta\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\phi_k\phi_j\rangle + \langle\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\delta\phi_k\phi_j\rangle\right] \tag{B.24}$$

$$+\sum_j\left[\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\delta\phi_k\rangle\right]\} \tag{B.25}$$

$$\square = \frac{1}{2}\{\sum_i\left[\langle\delta\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\phi_k\phi_j\rangle + \langle\phi_j\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_j\delta\phi_k\rangle^*\right] \tag{B.26}$$

$$+\sum_j\left[\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\delta\phi_i\rangle^*\right]\} \tag{B.27}$$

$$\tag{B.28}$$

Aproveitando a "hermiticidade" e com $j = i$, tem-se

$$\square = \frac{1}{2}\sum_i\left(2\langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\phi_i\rangle + 2\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle\right) \tag{B.29}$$

$$\square = \sum_i\left(\langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\phi_i\rangle + \langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle\right). \tag{B.30}$$

Observe que $\langle f_1 f_2|\hat{A}|f_3 f_4\rangle = \langle f_2 f_1|\hat{A}|f_4 f_3\rangle$, então

$$\square = 2\sum_i\langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\phi_i\rangle. \tag{B.31}$$

Rearranjando os dois membros de $\delta\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle$, obtêm-se

$$\delta\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle = 2\sum_k\langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + 2\sum_i\langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\phi_i\rangle \tag{B.32}$$

e

$$\delta\sum_{i,j}\lambda_{i,j}\left(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{i,j}\right) = \sum_j\lambda_{j,k}\langle\delta\phi_k|\phi_j\rangle + \lambda_{i,k}\sum_i\langle\delta\phi_k|\phi_i\rangle^* \tag{B.33}$$

para $j = i$ e $\sum\lambda_{i,k} = \varepsilon_i$, tem-se que

$$\delta\sum_{i,j}\lambda_{i,j}\left(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{i,j}\right) = 2\sum_i\lambda_{i,k}\langle\delta\phi_k|\phi_i\rangle \tag{B.34}$$

$$\delta\sum_{i,j}\lambda_{i,j}\left(\langle\phi_i|\phi_j\rangle\delta_{i,j}\right) = 2\varepsilon_i\langle\delta\phi_k|\phi_i\rangle. \tag{B.35}$$

Das Eqs. (B.21), (B.32) e (B.35), vê-se que

$$\sum_i\left[\langle\delta\phi_i|\hat{h}_1|\phi_i\rangle + \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_k\phi_i\rangle - \varepsilon_i\langle\delta\phi_k|\phi_i\rangle\right] = 0, \tag{B.36}$$

$$\Rightarrow\sum_i\int\delta\phi_k^*(\vec{x}_1)d\vec{x}_1\left[\hat{h}_1\phi_i + \int\phi_i\hat{h}_2\phi_k\phi_i d\vec{x}_2 - \varepsilon_i\phi_i\right] = 0, \tag{B.37}$$

$$\Rightarrow\left[\hat{h}_1 + \int\phi_i\hat{h}_2\phi_k d\vec{x}_2\right]\phi_i = \varepsilon_i\phi_i. \tag{B.38}$$

Definindo I_{ij} como

$$I_{ik} = I_{ij} \equiv \int \phi_i \hat{h}_2 \phi_k d\vec{x}_2 = \int \phi_i \hat{h}_2 \phi_j d\vec{x}_2, \tag{B.39}$$

$$\therefore \left[\hat{h}_1 + I_{ij}\right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i, \tag{B.40}$$

onde a Eq. (B.40) é conhecida como equação de Hartree.

APÊNDICE

C

EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK

Pode-se obter a hamiltoniana, da Eq. 3.5, para o problema eletrônico da hamiltoniana geral (Eq. 3.3). Como a aproximação de Hartree é muito simples, por não incluir a propriedade de antissimetria das funções de onda, então, para incluir a antissimetria das funções de onda, estas podem ser escritas na forma de um determinante de Slater

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{i=1}^{N!} (-1)^{P(i)} \phi_{i1}(\vec{x}_1)\phi_{i2}(\vec{x}_2)\cdots\phi_{iN}(\vec{x}_N). \tag{C.1}$$

O valor esperado da energia E_H pode ser escrito como

$$E_{\hat{H}} = \langle\Phi|\sum_i \hat{h}_1(\vec{x}_i)|\Phi\rangle + \frac{1}{2}\langle\Phi|\sum_{i\neq j} \hat{h}_2(\vec{x}_i,\vec{x}_j)|\Phi\rangle. \tag{C.2}$$

Então,

$$\langle\Phi|\sum_n \hat{h}_n(\vec{x}_n)|\Phi\rangle = \frac{1}{N!}\sum_n\sum_{i,j}(-1)^{P(i)}(-1)^{P(j)}\langle\phi_{j_1}(\vec{x}_1)\cdots\phi_{j_n}(\vec{x}_n)|\hat{h}_1(\vec{x}_n)|\phi_{i_1}(\vec{x}_1)\phi_{i_1}(\vec{x}_1)\rangle \tag{C.3}$$

$$\begin{aligned} \langle\Phi|\sum_n \hat{h}_n(\vec{x}_n)|\Phi\rangle &= \frac{1}{N!}\sum_n\sum_{i,j}(-1)^{P(i)}(-1)^{P(j)}\langle\phi_{j_1}(\vec{x}_1)|\phi_{i_1}(\vec{x}_i)\rangle\cdots\langle\phi_{j_{n-1}}(\vec{x}_{n-1})|\phi_{i_{n-1}}(\vec{x}_n)\rangle & \text{(C.4)} \\ &\times \langle\phi_{j_n}(\vec{x}_n)|\phi_{i_n}(\vec{x}_n)\rangle & \text{(C.5)} \\ &\times \langle\phi_{j_{n+1}}(\vec{x}_n)|\phi_{i_{n+1}}(\vec{x}_{n+1})\rangle\cdots\langle\phi_{j_N}(\vec{x}_N)|\phi_{i_N}(\vec{x}_N)\rangle & \text{(C.6)} \end{aligned}$$

$$\langle\Phi|\sum_n \hat{h}_n(\vec{x}_n)|\Phi\rangle = \frac{1}{N!}\sum_n\sum_i \delta_{j_1 i_1}\cdots\delta_{j_{n-1}i_{n-1}}\langle\phi_{j_n}(\vec{x}_n)|\hat{h}_1(\vec{x}_n)|\phi_{i_n}(\vec{x}_n\rangle\delta_{j_{n+1}i_{n+1}}\cdots\delta_{j_N i_N} \tag{C.7}$$

$$\langle\Phi|\sum_n \hat{h}_n(\vec{x}_n)|\Phi\rangle = \frac{1}{N!}\sum_n\sum_i \langle\phi_{j_n}(\vec{x}_n)|\hat{h}_1(\vec{x}_n)|\phi_{i_n}(\vec{x}_n\rangle \tag{C.8}$$

$$\begin{aligned}\langle\Phi|\sum_n \hat{h}_n(\vec{x}_n)|\Phi\rangle &= \frac{(N-1)!}{N!}\sum_n\sum_{i_n}^{N} \langle\phi_{j_n}(\vec{x}_n)|\hat{h}_1(\vec{x}_n)|\phi_{i_n}(\vec{x}_n\rangle &\text{(C.9)}\\ &= \sum_i^N \langle\phi_i(\vec{x}_n)|\hat{h}_1|\phi_i(\vec{x}_n)\rangle &\text{(C.10)}\end{aligned}$$

Para $\hat{h}_2$ tem-se

$$\begin{aligned}\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi\rangle &= \frac{1}{2N!}\sum_{n\neq m}\sum_{i,j}(-1)^{P(i)}(-1)^{P(j)}\delta_{j_1 i_1}\cdots\delta_{j_{n-1}i_{n-1}} &\text{(C.11)}\\ &\times\ \delta_{j_{n+1}i_{n+1}}\cdots\delta_{j_{m-1}i_{m-1}}\delta_{j_{m+1}i_{m+1}} &\text{(C.12)}\\ &\times\ \cdots\delta_{j_N i_N} &\text{(C.13)}\\ &\times\ \langle\Phi_{j_n}(\vec{x}_n)\Phi_{j_m}(\vec{x}_m)|\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi_{i_n}(\vec{x}_n)\Phi_{i_m}(\vec{x}_m)\rangle. &\text{(C.14)}\end{aligned}$$

Fanzendo-se as seguintes substituições

$$\begin{cases} j_n = i_n \quad e \quad j_m = i_m \\ j_n = i_m \quad e \quad j_m = i_n \end{cases}$$

Então,

$$\begin{aligned}\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi\rangle = \frac{1}{2N!}\sum_{n\neq m}\sum_i &\left[\langle\Phi_{i_n}(\vec{x}_n)\Phi_{i_m}(\vec{x}_n)|\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi_{i_n}(\vec{x}_n)\Phi_{i_m}(\vec{x}_m)\rangle\right] &\text{(C.15)}\\ &-\left[\langle\Phi_{i_m}(\vec{x}_n)\Phi_{i_n}(\vec{x}_n)|\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi_{i_n}(\vec{x}_n)\Phi_{i_m}(\vec{x}_m)\rangle\right] &\text{(C.16)}\end{aligned}$$

Com tem-se

$$\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi\rangle = \frac{1}{2}\frac{(N-2)!}{N(N-1)(N-2)!}\sum_{n\neq m}\sum_{i_n\neq i_m}^{N}\square = \frac{1}{2N(N-1)}\sum_{n\neq m}\sum_{i_n\neq i_m}^{N}\square. \tag{C.17}$$

Sabendo-se que

$$\sum_{i=m}^{N} c = c(N-m+1) \Rightarrow \sum_{n=1}^{N}\sum_{m\neq n}^{N} = N(N-1). \tag{C.18}$$

Então,

$$\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{n\neq m}\hat{h}_2(\vec{x}_n,\vec{x}_m)|\Phi\rangle = \frac{1}{2}\sum_{i,j}^{N}\left[\langle\phi_i\phi_j|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle\right]. \tag{C.19}$$

Portanto,

$$\therefore \langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle = \sum_i^N \langle\phi_i|\hat{h}_1|\phi_i\rangle + \frac{1}{2}\sum_{i,j}^N \left[\langle\phi_i\phi_j|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle\right]. \tag{C.20}$$

Usando-se o método variacional, e sabendo que $\phi_k \longrightarrow \phi_k + \delta\phi_k$, e sabendo-se que $\delta\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle$, então

$$\delta F \equiv \delta\left[\langle\Phi|\hat{H}_e|\Phi\rangle - \sum_{i,j}\lambda_{i,j}(\langle\phi_i|\phi_j\rangle - \delta_{ij})\right] = 0. \tag{C.21}$$

Da Eq. (C.21), tem-se

$$\delta\langle\Phi|\sum_i \hat{h}_1(\vec{x}_i)|\Phi\rangle = \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\phi_k|\hat{h}_1|\delta\phi_k\rangle \tag{C.22}$$

$$= \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle\delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle^* \tag{C.23}$$

e

$$\begin{aligned}\delta\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{h}_2(\vec{x}_i,\vec{x}_j)|\Phi\rangle = \\ &\delta\frac{1}{2}\sum_{i,j}\left\{\langle\phi_i\phi_j|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle - \langle\phi_j\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_j\rangle\right\} \\ &= \frac{1}{2}\sum_i\{\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle \\ &- \langle\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\delta\phi_k\rangle\} \\ &+ \frac{1}{2}\sum_j\{\langle\delta\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\phi_k\phi_j\rangle + \langle\phi_k\phi_j|\hat{h}_2|\delta\phi_k\phi_j\rangle - \langle\phi_j\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_k\phi_j\rangle \\ &- \langle\phi_j\phi_k|\hat{h}_2|\delta\phi_k\phi_j\rangle\}\end{aligned} \tag{C.24}$$

Usando-se a propriedade hermitiana[1] e fazendo-se algumas operações algebricas, tem-se

$$\begin{aligned}\delta\langle\Phi|\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\hat{h}_2(\vec{x}_i,\vec{x}_j)|\Phi\rangle = \sum_i\{&\langle\phi_i\delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle + \langle\phi_i\phi_k|\hat{h}_2|\phi_i\delta\phi_k\rangle - \langle\delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\phi_k\rangle \\ &- \langle\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi_i\delta\phi_k\rangle\}\end{aligned} \tag{C.25}$$

Com isso, tem-se

[1] Ou seja, $\langle f_1 f_2|\hat{A}|f_3 f_4\rangle$=$\langle f_2 f_1|\hat{A}|f_4 f_3\rangle$.

$$\begin{aligned}\delta F = &\langle \delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle + \langle \delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle^* + \sum_i \{\langle \phi_i \delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi\phi_k\rangle \\ &+ \langle \phi_i \delta\phi_k|\hat{h}_2|\phi\phi_k\rangle^* - \langle \delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi\phi_k\rangle - \langle \delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi\phi_k\rangle^*\} \\ &- \sum_i \{\lambda_{ik}\langle \delta\phi_k|\phi\rangle^* + \lambda_{ki}\langle \delta\phi_k|\phi\rangle\}.\end{aligned} \tag{C.26}$$

Lembrando-se que na notação de Dirac $\langle \delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi\phi_k\rangle$:

$$\langle \delta\phi_k\phi_i|\hat{h}_2|\phi\phi_k\rangle = \int\int \delta\phi_k(\vec{x}_1)\phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_1)\phi_k(\vec{x}_2)d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \tag{C.27}$$

e que

$$\langle \delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle = \int \delta\phi_k^*\hat{h}_1\phi_k d\vec{x}_1 \tag{C.28}$$

$$\delta\langle \delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle = \frac{d}{d\phi^*}\int \delta\phi_k^*\hat{h}_1\phi_k d\vec{x}_1 = \int \frac{d}{d\phi^*}\delta\phi_k^*\hat{h}_1\phi_k d\vec{x}_1 \tag{C.29}$$

$$\delta\langle \delta\phi_k|\hat{h}_1|\phi_k\rangle = \int \hat{h}_1\phi_k d\vec{x}_1. \tag{C.30}$$

Como $\delta F = 0$

$$\begin{aligned}&\int \hat{h}_1\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 + \int \hat{h}_1\phi_k^*(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 + \sum_i \left[\int\int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\right. \\ &+ \int\int \phi_i(\vec{x}_2)\hat{h}_2(\vec{x}_1,\vec{x}_2)\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 - \int\int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \\ &\left. - \int\int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 d\vec{x}_2\right] - \left[\lambda_{ik}\int \phi_i(\vec{x}_2)d\vec{x}_2 + \lambda_{ki}\int \phi_i(\vec{x}_2)d\vec{x}_2\right] = 0, \quad \lambda_{ik} = \lambda_{ki}.\end{aligned} \tag{C.31}$$

Então,

$$\hat{h}_1\phi_k(\vec{x}_1) + \sum_i \left[\int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_2 - \int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_2\right] = \sum_i \lambda_{ki}\phi_i(\vec{x}_2). \tag{C.32}$$

Da Eq. (C.32), pode-se fazer as seguintes definições

$$\hat{J}_i \equiv \int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_2 \, e \, \hat{K}_i \equiv \int \phi_i^*(\vec{x}_2)\hat{h}_2\phi_i(\vec{x}_2)\phi_k(\vec{x}_1)d\vec{x}_2 \tag{C.33}$$

$$\Rightarrow \left[\hat{h}_1 + \sum_i \left(\hat{J}_i - \hat{K}_i\right)\right]\phi_k = \sum_i \lambda_{ki}\phi_i. \tag{C.34}$$

O operador de Hartree é definido como

$$\hat{F} = \hat{h}_1 + \sum_i \left(\hat{J}_i - \hat{K}_i\right) \Rightarrow \hat{F}\phi_k = \sum_{i=1}^{N} \lambda_{ki}\phi_i. \tag{C.35}$$

Para $\lambda_{ki} = \delta_{ki}\varepsilon_k$

$$\therefore \hat{F}\phi_k = \varepsilon_k\phi_k. \tag{C.36}$$

REFERÊNCIAS

[1] Aaron Bostwick, Jessica Mcchesney, Taisuke Ohta, Eli Rotenberg, Thomas Seyller, and Karsten Horn. Experimental studies of the electronic structure of graphene. *Progress In Surface Science*, 84(11):380 – 413, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 19.

[2] Francisco Iago Lira Passos, José Gadelha Da Silva Filho, Aldilene Saraiva-Souza, Antônio Gomes Souza Filho, Vincent Meunier, and Eduardo Costa Girão. One- and two-dimensional carbon nanostructures based on unfolded buckyballs: An ab initio investigation of their electronic properties. *Phys. Rev. B*, 95:195124, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 10, 40 e 41.

[3] John J. L. Morton, Dane R. Mccamey, Mark A. Eriksson, and Stephen A. Lyon. Embracing the quantum limit in silicon computing. *Nature*, 479:345–353, 2011. Citado na página 14.

[4] Eduardo Costa Girão, Eduardo Cruz-Silva, Liangbo Liang, AntÔnio Gomes Souza Filho, and Vincent Meunier. Structural and electronic properties of graphitic nanowiggles. *Phys. Rev. B*, 85:235431, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 18.

[5] Robert W Keyes. Physical limits of silicon transistors and circuits. *Reports on Progress in Physics*, 68(12):2701, 2005. Citado na página 14.

[6] R. Saito, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. *Physical Properties Of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 34.

[7] Richard Van Noorden. The trials of new carbon. *Nature*, 469(7328):14–16, 2011. Citado na página 14.

[8] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S. Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B*, 54:17954–17961, 1996. Citado 3 vezes nas páginas 14, 15 e 18.

[9] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund. *Science Of Fullerenes And Carbon Nanotubes: Their Properties And Applications*. Elsevier Science, 1996. Citado na página 14.

[10] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, 2006. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.

[11] Melinda Y. Et Al. Han. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 98:206805, 2007. Citado na página 15.

[12] Katsunori Wakabayashi, Mitsutaka Fujita, Hiroshi Ajiki, and Manfred Sigrist. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons. *Phys. Rev. B*, 59:8271–8282, 1999. Citado na página 15.

[13] Motohiko Ezawa. Peculiar width dependence of the electronic properties of carbon nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 73:045432, 2006. Citado na página 15.

[14] Mitsutaka Fujita, Katsunori Wakabayashi, Kyoko Nakada, and Koichi Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal Of The Physical Society Of Japan*, 65:1920–1923, 1996. Citado na página 15.

[15] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, and Steven G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, 2006. Citado na página 15.

[16] Yoshiyuki Miyamoto, Kyoko Nakada, and Mitsutaka Fujita. First-principles study of edge states of h-terminated graphitic ribbons. *Phys. Rev. B*, 59:9858–9861, 1999. Citado na página 15.

[17] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari, and N. M. Harrison. Electronic structure and magnetic properties of graphitic ribbons. *Phys. Rev. B*, 75:064418, 2007. Citado 4 vezes nas páginas 15, 18, 20 e 21.

[18] Wei-Dong Sheng, Marek Korkusinski, Alevdevrim Güçlü, Michal Zielinski, Pawel Potasz, Eugenes. Kadantsev, Oleksandr Voznyy, and Pawel Hawrylak. Electronic and optical properties of semiconductor and graphene quantum dots. *Frontiers Of Physics*, 7:328–352, 2012. Citado na página 15.

[19] Adenilson J. Chiquito. Pontos quânticos: Átomos artificiais e transistores atômicos. *Revista Brasileira De Ensino De Física*, 23:159 – 167, 2001. Citado na página 15.

[20] Oleg V Yazyev. Emergence of magnetism in graphene materials and nanostructures. *Reports On Progress In Physics*, 73(5):056501, 2010. Citado na página 15.

[21] J. A. Chan, B. Montanari, J. D. Gale, S. M. Bennington, J. W. Taylor, and N. M. Harrison. Magnetic properties of polymerized c_{60}: The influence of defects and hydrogen. *Phys. Rev. B*, 70:041403, 2004. Citado na página 15.

[22] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. Obrien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C-60 - Buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985. Citado na página 16.

[23] Alexandr V. Talyzin, Serhiy Luzan, Ilya V. Anoshkin, Albert G. Nasibulin, Esko I. Kauppinnen, Andrzej Dzwilewski, Ahmed Kreta, Janko Jamnik, Abdou Hassanien, Anna Lundstedt,

and Helena Grennberg. Hydrogen-driven cage unzipping of c60 into nano-graphenes. *The Journal Of Physical Chemistry C*, 118(12):6504–6513, 2014. Citado na página 16.

[24] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar, Marco Bieri, Thomas Braun, Stephan Blankenburg, Matthias Muoth, Ari P. Seitsonen, Moussa Saleh, Xinliang Feng, Klaus Muellen, and Roman Fasel. Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons. *Nature*, 466(7305):470–473, 2010. Citado na página 16.

[25] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 2007. Citado na página 17.

[26] Xian-Lei Sheng, Hui-Juan Cui, Fei Ye, Qing-Bo Yan, and Qing-Rong Zheng et al. Octagraphene as a versatile carbon atomic sheet for novel nanotubes and unconventional fullerenes and and hydrogen storage. *Journal Applied Physics*, 2012. Citado na página 17.

[27] Luigi Martiradonna, Pep Pàmies, Alison Stoddart, Andrea Taroni, and Kosmas Tsakmakidis. Coherent absorption in graphene. *NATURE MATERIALS*, 12, 2013. Citado na página 17.

[28] Jae-Ung Lee, Duhee Yoon, , and Hyeonsik Cheong. Estimation of young's modulus of graphene by raman spectroscopy. *NATURE MATERIALS*, 12, 2012. Citado na página 17.

[29] Vikram Passi, Amit Gahoi, Sarah Riazimehr, Stefan Wagner, Andreas Bablich, Satender Kataria, and Max Lemme. Chemical vapor deposited graphene for opto-electronic applications. *Journal of Nano Research*, 39, 2016. Citado na página 17.

[30] Khan M.F. Shahil and Alexander A. Balandin. Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials. *Solid State Communications*, 34, 2012. Citado na página 17.

[31] Oded Hod, Juan E. Peralta, and Gustavo E. Scuseria. Edge effects in finite elongated graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 76:233401, 2007. Citado na página 18.

[32] Xiong Cao, Jun-Jie Shi, Min Zhang, Xin-He Jiang, Hong-Xia Zhong, Pu Huang, Yi-Min Ding, and Meng Wu. Band Gap Opening Of Graphene By Forming Heterojunctions With The 2d Carbonitrides Nitrogenated Holey Graphene, G-C3n4, And G-Cn: Electric Field Effect. *Journal Of Physical Chemistry C*, 120(20), 2016. Citado na página 18.

[33] Max Born and R Oppenheimer. On the quantum theory of molecules. *Ann. Phys*, 84(4):457–484, 1927. Citado na página 24.

[34] J. Kohanoff. *Electronic Structure Calculations For Solids And Molecules: Theory And Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 25, 26, 29 e 30.

[35] E. Kaxiras. *Atomic And Electronic Structure Of Solids*. Cambridge University Press, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

[36] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, 34:1293–1322, 1929. Citado na página 26.

[37] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B*, 136(3B):B864, 1964. Citado na página 27.

[38] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A):1133, 1965. Citado na página 28.

[39] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 33.

[40] R.M. Martin. *Electronic Structure: Basic Theory And Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 28, 29 e 32.

[41] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 34.

[42] G P Kerker. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *Journal Of Physics C: Solid State Physics*, 13(9):L189, 1980. Citado na página 30.

[43] I.S. Oliveira and V.L.B. De Jesus. *Introdução à Física Do Estado Sólido*. Livraria Da Fisica, 2005. Citado na página 31.

[44] J. C. Slater and G. F. Koster. Simplified lcao method for the periodic potential problem. *Phys. Rev.*, 94, 1954. Citado na página 32.

[45] P. O. Lowdin. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, 1950. Citado na página 33.

[46] José M Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal Of Physics: Condensed Matter*, 14(11):2745, 2002. Citado na página 33.

[47] Eduardo C. Girão Et Al. Emergence of atypical properties in assembled graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 2011. Citado na página 34.

[48] Eunji Sim, Joe Larkin, Kieron Burke, and Charles W. Bock. Testing the kinetic energy functional: Kinetic energy density as a density functional. *J. Chem. Phys.*, (18):8140–8148, 2003. Citado na página 44.