

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**Dinâmica de Carga em Nanofitas de Grafeno**

JONATHAN FERNANDO TEIXEIRA

ORIENTADOR:

Prof. Dr. GERALDO MAGELA E SILVA

CO-ORIENTADOR:

Prof. Dr. PEDRO HENRIQUE DE OLIVEIRA NETO

Brasília-DF  
Julho de 2013.

# **Dinâmica de Carga em Nanofitas de Grafeno**

Por

Jonathan Fernando Teixeira

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília  
como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em  
Física.

Aprovada por:

---

**Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva (Orientador)**

IF-Universidade de Brasília

---

**Prof. Dr. Ricardo Gargano**

IF-Universidade de Brasília

---

**Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi**

IQ - Universidade de Brasília

---

**Prof. Dr. Diego Oliveira Nolasco da Silva**

Universidade Católica de Brasília

---

**Prof. Dr. Paulo Henrique Alves Guimarães**

Universidade Católica de Brasília

---

**Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho**

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física - Universidade de Brasília

Brasília, julho de 2013.

*“Learn from yesterday  
Live for today  
Hope for tomorrow”*

*Albert Einstein*

# Agradecimentos

Aos meus pais, Paulo e Helena Teixeira, e irmãos, Keynes, Franklin e Jeanne por todo o carinho, amor, apoio e incentivo que me deram ao longo dessa jornada.

Ao meus orientadores, professores Geraldo Magela e Silva e Pedro Henrique de Oliveira Neto, por todo o afinho na orientação, paciência e demonstração de amizade. Pelo exemplo de dedicação e excelência de seu trabalho.

Aos meus amigos e companheiros do curso de Física, que me acompanham a vários anos, em especial ao Wiliam da Cunha, pela valiosa ajuda na confecção desta tese.

Ao grupo de Física Atômica e Molecular do Insituto de Física da UnB, em especial, ao professor Ricardo Gargano e o Pós Doutorando Fábio Moura, pela agradável convivência ao longo destes anos e o companheirismo em todos os congressos que participamos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

# Resumo

Neste trabalho, investigamos os efeitos do acoplamento elétron-rede na distribuição de densidade de carga e na dinâmica de carga em nanofitas *armchair* de grafeno (AGNR). Adotamos um modelo *tight-binding* semi-empírico bidimensional com relaxação numa expansão de primeira ordem. Os graus de liberdade da rede foram tratados pelas Equações de Euler-Lagrange, enquanto os elétrons  $\pi$  foram descritos pela equação de Schrödinger dependente do tempo. Com relação à distribuição de carga, desenvolvemos um estudo numérico capaz de explicar os estados de densidade eletrônica observados experimentalmente. Por meio dessa abordagem, foi resgatado o mesmo padrão característico de densidade de carga ao longo das ligações C—C, sugerido por medidas de varredura de tunelamento e microscopia eletrônica. Nossos resultados sugerem a presença de estados eletrônicos localizados, cuja distribuição é dependente da largura da nanofita. A relação do *gap* de energia com a largura da nanofita também foi investigada. Observou-se que o *gap* das nanofitas possui uma relação direta com o acoplamento elétron-rede, ao mesmo tempo que respeita uma diminuição hiperbólica com o aumento da largura da AGNR. Quanto à dinâmica de carga, mostramos que nosso modelo resgata o mecanismo de transporte de carga mediado por quase-partículas para esse sistema. A concordância com evidências experimentais nos permite concluir que o nosso modelo pode ser, em muitos aspectos, uma excelente ferramenta quando se tratar da compreensão fenomenológica do comportamento da carga em nanofitas *armchair* de grafeno.

# Abstract

In this work we investigate the effects of electron-lattice coupling on the charge density distribution and on the charge dynamics of armchair graphene nanoribbons (AGNR). Our approach consists on a two-dimensional *tight-binding* model with relaxation in a first order expansion. The lattice degrees of freedom is treated by Euler-Lagrange equations while the  $\pi$ -electrons are described by the time dependent Schrödinger equation. Regarding the charge, we developed a numerical study that was able to explain the electronic density states observed experimentally. Through this methodology we rescue the same characteristic pattern of charge density along the C — C bonds suggested by both scanning tunneling and transmission electron microscopies measurements. Our results suggest the presence of localized electronic states whose size are dependent of the nanoribbon width. The relation of the band gap with the width is also investigated. It is observed a direct relation of the band gap with the electron lattice coupling and also a hyperbolic decrease of the gap with increasing AGNR width. Concerning the charge dynamics, we show that our model rescues the quasiparticle charge transport mechanism in this kind of system. The remarkable agreement with experimental evidences allows us to conclude that our model could be, in many aspects, a fundamental tool when it comes to the phenomenological understanding of the charge behavior in armchair graphene nanoribbons.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Carbono . . . . .	2
1.2	Grafeno . . . . .	5
1.2.1	Origem do Grafeno . . . . .	6
1.2.2	A Estrutura do Grafeno . . . . .	9
1.3	Nanofitas de Grafeno . . . . .	14
1.3.1	Dependência eletrônica com a largura . . . . .	16
1.4	Aplicações das Nanofitas . . . . .	17
<b>2</b>	<b>O Modelo</b>	<b>19</b>
2.1	Modelo <i>tight-binding</i> . . . . .	20
2.1.1	Caso Estacionário . . . . .	20
2.1.2	Evolução Temporal . . . . .	24
2.1.3	Campo Elétrico . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Distribuição de Carga</b>	<b>28</b>
3.1	Simulação . . . . .	28
3.2	Distribuição de Carga em Nanofitas de Grafeno . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Gap e Constante de Acoplamento</b>	<b>37</b>

<b>5</b>	<b>Dinâmica de Carga</b>	<b>45</b>
5.1	Dinâmica de Transporte de Carga em AGNRs . . . . .	45
5.2	Evolução temporal com variação da constante elétron-rede . . . . .	52
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>Apêndice A</b>	<b>65</b>
7.1	Problema de Muitos Corpos . . . . .	65
7.2	Princípio da Antissimetria . . . . .	67
7.3	Determinantes de Slater . . . . .	69
7.4	Segunda Quantização . . . . .	70
<b>8</b>	<b>Artigo Publicado</b>	<b>77</b>

# Lista de Figuras

1.1	Orbitais do carbono no estado fundamental. (a) Orbital $s$ com simetria esférica ao redor do núcleo. (b) Orbitais $2p_x$ , $2p_y$ e $2p_z$ : representados como halteres orientados segundo os eixos de coordenadas. . . . .	3
1.2	Hibridização $sp^2$ : Mistura do orbital $2s$ com os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ originando três novos orbitais híbridos e as distribuições eletrônicas dos elétrons de valência. . .	3
1.3	Estrutura cristalina do grafite. As linhas pontilhadas remetem às ligações Van de Walls. . . . .	4
1.4	Quatro estruturas formadas por átomos de carbono. Em (a) mostramos uma molécula - o Fulereo; Em (b) apresentamos um material unidimensional - Nanotubos; O grafeno, material bidimensional é exibido em (c) e em (d) temos o diamante . . . . .	4
1.5	O grafeno é a base de todas as estruturas graffíticas. A figura (a) mostra a imagem da estrutura atômica de uma folha de grafeno. Estrutura obtida através de simulação computacional. E (b) mostra — da esquerda pra direita — as estruturas do grafite, do nanotubo de carbono e do fulereo, todos construídos a partir da mesma matriz bidimensional. . . . .	6
1.6	Técnica de esfoliação para obtenção de grafeno[1]. . . . .	7
1.7	Ilustração esquemática da fabricação de uma camada fina de grafeno [2]. . . . .	8
1.8	Técnica de deposição de vapor químico para a obtenção de folhas de grafeno de alta qualidade [1]. . . . .	9
1.9	Esquema ilustrativo das ligações $\sigma$ e $\pi$ em uma molécula de benzeno. . . . .	10

1.10	(a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango representa a célula unitária, delimitada pelos vetores de rede $\vec{a}_1$ e $\vec{a}_2$ . Essa célula envolve dois átomos, A e B, chamados de sub-redes. (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco mostrando os vetores unitários $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ e a zona de Brillouin por eles delimitada. . . . .	12
1.11	Gráfico da energia em função dos vetores de onda. Em (a) mostramos a superfície de energia em função dos vetores de onda do grafeno e seus pontos de alta simetria ( $\Gamma$ , M e K); Em (b) mostramos sua dispersão eletrônica calculada pelo método <i>tight-binding</i> (linha contínua) e por primeiros princípios, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (linha tracejada). . . . .	12
1.12	Rede cristalina do grafeno mostrando as direções <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . . . . .	14
1.13	Exemplos da estrutura de nanofitas do tipo <i>armchair</i> e <i>zigzag</i> . . . . .	15
1.14	Estrutura eletrônica de três nanofitas <i>armchair</i> de grafeno, com larguras (a) $n = 6$ , (b) $n = 7$ e (c) $n = 8$ [3]. . . . .	17
2.1	Sítios $i$ e $j$ em uma rede de grafeno. . . . .	21
2.2	Coordenadas de vibração da rede $u_n$ e $v_n$ nas nanofitas de grafeno. . . . .	26
3.1	Esquema ilustrativo do modelo utilizado nas simulações. . . . .	29
3.2	Distribuição de carga em nanofitas <i>armchair</i> com 4, 6, 8 e 10 sítios de largura. . . . .	32
3.3	Distribuição de densidade de carga nas nanofitas <i>armchair</i> com 12 e 14 sítios de largura. . . . .	34
3.4	Imagem de STM ( <i>Scanning Tunneling Microscopy</i> ) mostrando a distribuição de carga encontrada experimentalmente [4]. . . . .	35
3.5	Comparação da distribuição de densidade de carga do resultado experimental por imagem de STM com as simulações realizadas em nanofitas <i>armchair</i> 12 (a) e 14 (b) [5] . . . . .	36
4.1	Variação do <i>gap</i> de energia em função da largura das nanofitas. As três famílias estão representadas por diferentes cores . . . . .	39

4.2	Esquema ilustrativo da projeção da ligação C—C na horizontal. . . . .	40
4.3	<i>Fitting</i> da variação do <i>gap</i> de energia com a largura das AGNRs. A família 3p está representada por círculos, enquanto a família 3p+2 por triângulos. . . . .	41
4.4	Valor do <i>gap</i> de energia em função da constante de acoplamento elétron-rede, $\alpha$ . . .	43
5.1	Evolução temporal da quase-partícula na nanofita <i>armchair</i> 4 com $\alpha = 5,0$ eV/Å. . . . .	46
5.2	Evolução temporal da quase-partícula na nanofita <i>armchair</i> 6 com $\alpha = 5,0$ eV/Å. . . . .	47
5.3	Evolução temporal da quase-partícula na nanofita <i>armchair</i> 8 com $\alpha = 5,2$ eV/Å. . . . .	49
5.4	Evolução temporal da quase-partícula na nanofita <i>armchair</i> 10 com $\alpha = 5,0$ eV/Å. . . . .	50
5.5	Evolução temporal da quase-partícula na nanofita <i>armchair</i> 15 com $\alpha = 5,0$ eV/Å. . . . .	51
5.6	Evolução temporal de duas quase-partículas na nanofita <i>armchair</i> 8. Nessa sim- ulação foram retirados dois elétrons $\pi$ do sistema. . . . .	52
5.7	Dinâmica de carga em nanofitas <i>armchair</i> 4 com quatro valores distintos da cons- tante elétron-rede. . . . .	53
5.8	Dinâmica de carga em 6-AGNR com quatro valores distintos da constante elétron- rede. . . . .	55
5.9	Dinâmica de carga na 8-AGNR com três valores da constante de acoplamento elétron-rede. . . . .	56
5.10	Dinâmica de carga em nanofitas <i>armchair</i> 10 com quatro valores de $\alpha$ . . . . .	58
5.11	Velocidade das quase-partículas em função da constante elétron-rede para diversas larguras de nanofita <i>armchair</i> de grafeno. . . . .	59
7.1	Sistema de coordenadas moleculares. . . . .	66

# Capítulo 1

## Introdução

O carbono é um dos elementos mais intrigantes da tabela periódica. Este material possui muitos alótropos, alguns conhecidos de tempos antigos (diamante e grafite) e outros descobertos de dez a vinte anos atrás (fulerenos e nanotubos). Uma forma alotrópica muito interessante do carbono é uma estrutura bidimensional obtida de uma única camada de grafite — o grafeno. Mesmo sendo uma estrutura conhecida desde os anos 60, somente em 2005 as propriedades eletrônicas de uma folha isolada de grafeno puderam ser medidas experimentalmente [6]. Esta caracterização foi realizada pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, no Reino Unido, e abriu um mundo de novas possibilidades para as áreas de ciência e tecnologia. Os pesquisadores Geim e Novoselov foram galardoados pela Academia Real Sueca com o Prêmio Nobel da Física de 2010. Os seus trabalhos pioneiros com o grafeno, valeram-lhes a distinção. Assim, uma descrição qualitativa das propriedades físicas do grafeno faz-se necessária para iniciarmos o estudo desse material, este capítulo tem tal finalidade. Faremos também um apanhado histórico da origem e estrutura desse material, além de apresentar o objeto deste trabalho: as nanofitas de grafeno e suas aplicações.

## 1.1 Carbono

Épocas históricas podem ser definidas por materiais: Idade da Pedra, Idade do Bronze, Idade do Ferro até a era moderna do aço e, para os últimos 60 anos, o silício. Esses são os materiais que definiram as civilizações. E podemos estar no limiar da era dominada por um dos mais comuns dos elementos: o carbono.

Das válvulas a vácuo do início do século 20 aos chips atuais, a tecnologia passou dos circuitos eletrônicos nos quais praticamente todos os componentes estavam ao alcance da vista para os circuitos integrados, com milhares de transistores, em escala nanométrica e inacessíveis a olho nu. Contudo, a miniaturização de dispositivos baseados em semi-condutores atuais - principalmente o silício - tem um limite. Por esse motivo, se faz necessário a busca por novos materiais que possibilitem o desenvolvimento de dispositivos construídos em menor escala. Assim, há a importância de se obter um estudo sistemático de novos materiais afim de se obter um dispositivo mais eficiente, com baixo consumo de energia e menor tempo de resposta, o que se obtém quando se reduz a escala geométrica do sistema. Tudo indica que, nessa passagem de escala, o material que vai dominar a tecnologia é o carbono.

O carbono é o átomo mais leve do grupo 14 da tabela periódica. Caracteriza-se por sua peculiar habilidade de ligar-se a outros átomos criando as mais variadas combinações. Além da versatilidade de se ligar a outros átomos, o carbono também é capaz de formar diferentes alótropos, entre eles o grafeno. No estado fundamental, devido à sua configuração eletrônica -  $1s^2, 2s^2, 2px^1$  e  $2py^1$  -, o carbono não é capaz de fazer quatro ligações, mas apenas duas. Se, no entanto, um elétron do orbital  $2s$  for transferido para o orbital  $2p_z$ , vazio, o carbono passará a ter quatro elétrons desemparelhados, sendo, portanto, capaz de fazer quatro ligações. Ao se ligarem a outros átomos, esses orbitais passam por um processo chamado de hibridização, que consiste na combinação entre os orbitais atômicos, originando novos orbitais,

chamados de hibridizados.

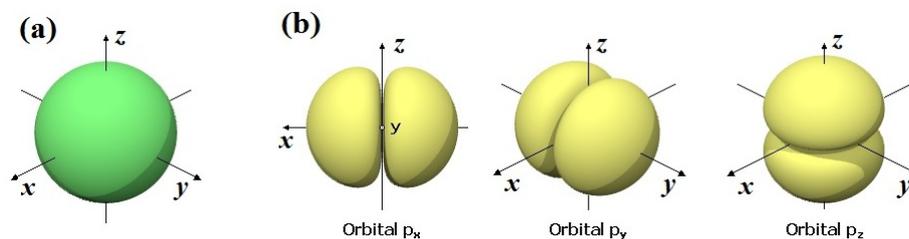


Figura 1.1: Orbitais do carbono no estado fundamental. (a) Orbital  $s$  com simetria esférica ao redor do núcleo. (b) Orbitais  $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ : representados como halteres orientados segundo os eixos de coordenadas.

Essas hibridizações podem ser do tipo  $sp$ ,  $sp^2$  ou  $sp^3$ . A hibridização que nos interessa,  $sp^2$ , mostrada na figura 1.2, é a mistura de um orbital  $s$  com dois orbitais  $p$ , resultando em 3 novos orbitais híbridos. Os três orbitais híbridos  $sp^2$  situam-se em um mesmo plano formando ângulos de  $120^\circ$  entre si. No grafite ocorre este tipo de hibridização e cada átomo é conectado a três vizinhos por ligações do tipo sigma ( $\sigma$ ), no mesmo plano. Já o orbital  $p$  restante, que não participa da hibridização, fica orientado para fora do plano. É comum chamar este orbital

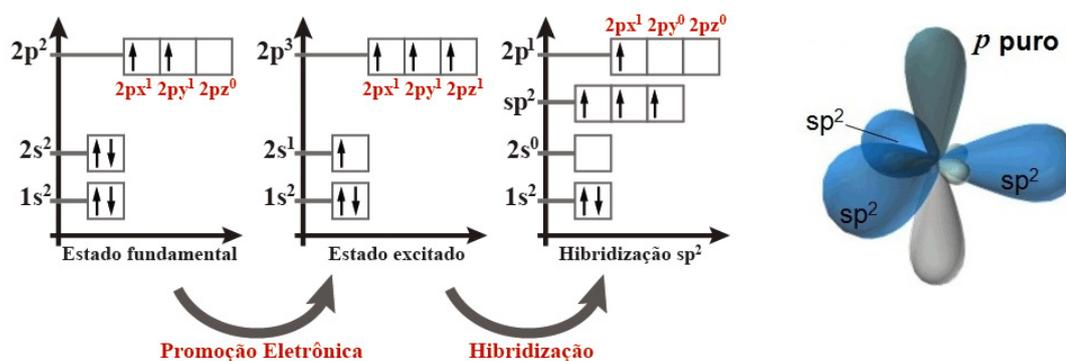


Figura 1.2: Hibridização  $sp^2$ : Mistura do orbital  $2s$  com os orbitais  $2p_x$  e  $2p_y$  originando três novos orbitais híbridos e as distribuições eletrônicas dos elétrons de valência.

de  $p_z$  — se considerarmos que  $p_x$  e  $p_y$  participaram da hibridização. Esse orbital liga-se fracamente com o mesmo tipo de orbital do átomo vizinho, esta ligação é chamada  $\pi$ . Esses elétrons estão fracamente ligados ao núcleo do átomo, podendo,

desta forma, serem considerados elétrons delocalizados. No grafeno, eles têm uma probabilidade igual de estar associados a qualquer um dos átomos adjacentes. Assim, essa delocalização está associada ao material todo, levando a uma nuvem de elétrons. Este orbital também é responsável pelo fraco acoplamento Van der Waals entre os planos de átomos no grafite (figura 1.3), e pelo fato do grafite ser condutor elétrico.

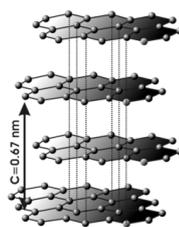


Figura 1.3: Estrutura cristalina do grafite. As linhas pontilhadas remetem às ligações Van de Waals.

Materiais formados exclusivamente de carbono podem apresentar propriedades muito diferentes, devido ao tipo de ligação feita. A figura 1.4 mostra quatro exemplos de estruturas para o carbono: o diamante, o grafeno, o fulereno e os nanotubos. Esquematicamente, podemos utilizar a estrutura do grafeno como base para formarmos outras estruturas, como o Fulereno e os Nanotubos.

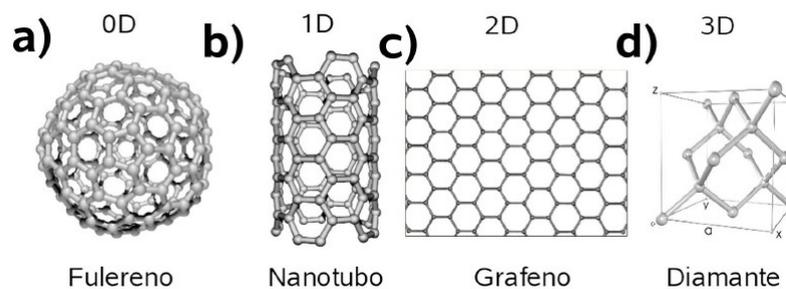


Figura 1.4: Quatro estruturas formadas por átomos de carbono. Em (a) mostramos uma molécula - o Fulereño; Em (b) apresentamos um material unidimensional - Nanotubos; O grafeno, material bidimensional é exibido em (c) e em (d) temos o diamante

## 1.2 Grafeno

Teoricamente, o grafeno tem sido estudado por mais de 60 anos, sendo amplamente utilizado para descrever as propriedades dos vários materiais baseados no carbono. O grafeno é uma folha planar de átomos de carbono, com espessura de apenas um átomo, reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal em uma rede tipo favo-de-mel (*honeycomb*), o termo *grafeno* foi proposto em 1962 por Hanns-Peter Boehm como uma combinação da palavra grafite com o sufixo *eno*. Descrito teoricamente em 1947 por Wallace [7], este material foi primeiramente estudado para entender a estrutura do grafite, que consiste em camadas de grafeno superpostas e fracamente ligadas uma a outra. Para isso, Wallace assumiu que a interação entre planos do grafite poderia ser negligenciada, considerando a distância entre planos (3,37 Å) muito maior que a distância entre os átomos de um mesmo plano (1,42 Å). Assim, a estrutura de banda por ele estudada foi a do grafeno. Apesar de ser conhecida como uma parte integrante de materiais em 3D, o grafeno foi presumido não existir em estado livre, sendo descrito como um material “acadêmico”. Este material foi oficialmente definido na literatura química em 1994 pela IUPAC como: “Uma única camada da estrutura grafítica pode ser considerada como o último membro da série de naftalenos, antracenos, coronenos, etc., e o termo grafeno deve, portanto, ser utilizado para designar a camada individual de carbono em compostos de intercalação de grafite. O uso do termo ‘camada de grafeno’ é também considerado para a terminologia geral dos carbonos.”

Apesar de amplamente estudado teoricamente, a obtenção experimental — inesperada — de folhas de grafeno isoladas nas quais foi possível realizar estudos, só foi feita em 2004 [8]. Até então, isolar uma única folha desse tipo de material (2D) grande o suficiente para a observação de fenômenos característicos era tido como algo ineficaz. Após esta descoberta, o número de trabalhos tanto experimentais quanto teóricos cresceu vertiginosamente. O grafeno pode ser considerado o material

do futuro, apresentando resistência a compressão e tração, por ser flexível. Também, é transparente à radiação ultravioleta, luz visível e infravermelha e possui um transporte de carga peculiar. É estável à temperatura ambiente e um excelente condutor de corrente elétrica e calor. Com tais características, uma infinidade de aplicações têm sido estudadas utilizando esse material, incluindo chips de computador, telas de toque e células solares.

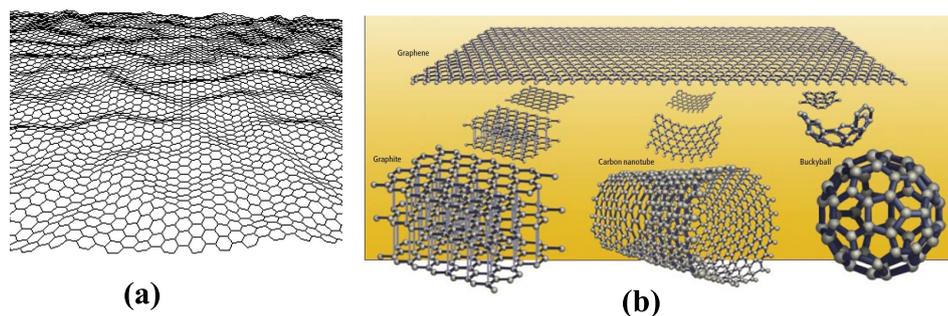


Figura 1.5: O grafeno é a base de todas as estruturas grafiticas. A figura (a) mostra a imagem da estrutura atômica de uma folha de grafeno. Estrutura obtida através de simulação computacional. E (b) mostra — da esquerda pra direita — as estruturas do grafite, do nanotubo de carbono e do fulereno, todos construídos a partir da mesma matriz bidimensional.

### 1.2.1 Origem do Grafeno

Há cerca de 70 anos, Landau e Peierls argumentaram que cristais 2D eram termodinamicamente instáveis e não poderiam existir. Flutuações térmicas destruiriam ordens de longo alcance, resultando em um colapso da estrutura cristalina bidimensional a qualquer temperatura finita [9, 10]. O argumento foi estendido por Mermin [11] e era fortemente consistente com observações experimentais. Sabe-se que a temperatura de fusão dos filmes finos decresce rapidamente com a espessura, tornando os filmes instáveis. Por esta razão, o grafeno era conhecido como parte integrante do grafite, sendo impossível obtê-lo por ser uma estrutura bidimensional. Os pesquisadores haviam conseguido isolar em solução finas camadas de grafite, mas

nunca constituída de apenas uma simples camada com a “espessura” de um único átomo. Entretanto, um grande avanço nessa área foi realizado quando o grupo de pesquisadores liderados por K.S. Novoselov e A.K. Geim [8], observou uma única folha de grafeno sobre uma superfície de dióxido de silício,  $SiO_2$ , gerando novas perspectivas para uma nova tecnologia baseada em estruturas bidimensionais de carbono.

Ao contrário de muitos materiais com grande potencial tecnológico, o grafeno pode ser obtido facilmente. Um dos métodos mais simples para a obtenção do grafeno sobre um substrato é conhecido como esfoliação. O substrato comumente usado é o de silício coberto com uma camada de oxigênio,  $SiO_2$ . A esfoliação do grafite é feita usando uma fita adesiva da seguinte forma: coloca-se um floco de grafite na fita adesiva e dobra-se a fita de forma que a região em que está o grafite fique em contato com uma região em que não há grafite. Dessa forma, ao desdobrar a fita o grafite se divide. Repete-se esse processo várias vezes até que apenas pedaços bem finos de grafite estejam grudados na fita adesiva. Pressiona-se a fita com o grafite esfoliado sobre um substrato previamente limpo e esfrega-se levemente a fita sobre ele por alguns minutos. Em seguida remove-se lentamente a fita, e o material estará pronto para a observação e busca pelo grafeno.



Figura 1.6: Técnica de esfoliação para obtenção de grafeno[1].

A equipe de Geim preparou filmes de grafeno por meio de esfoliação mecânica, obtendo de forma termodinamicamente estável, as primeiras estruturas isoladas bidimensionais de carbono. Inicialmente, utilizaram uma plaqueta de 1mm de espes-

sura de HOPG (*Highly Ordered Pyrolytic Graphite*). Usando a técnica de gravura seca com plasma de oxigênio produziram blocos de grafite com  $5\mu\text{m}$  de profundidade no topo da plaqueta. A superfície estruturada foi, então, prensada contra um fotoresistor disposto sobre um substrato de vidro. Após a secagem, as bases ficam presas a camada do fotoresistor, possibilitando a sua clivagem do resto da amostra de HOPG. Com uma fita adesiva, os pesquisadores iniciaram uma esfoliação repetida de fragmentos de grafite dessas amostras. Os finos fragmentos que restaram no fotoresistor foram colocados em acetona. Quando uma amostra (*wafer*) de *Si* foi mergulhada na solução e então lavada com água e propanol, alguns fragmentos foram capturados na superfície do substrato. Após isto, fez-se uma limpeza, eliminando a maioria dos fragmentos mais espessos. Os fragmentos mais delgados ( $d < 10\text{nm}$ ) foram encontrados adsorvidos no  $\text{SiO}_2$  [6]. Assim, surgiu o grafeno, constituído por anéis aromáticos condensados com apenas um átomo de carbono de espessura e comprimento de ligação carbono-carbono de  $1,42 \text{ \AA}$ .

Atualmente, um grupo de pesquisadores revelou um método de produção extremamente eficiente e comparativamente mais barato. Aplicando radiação laser de um gravador de DVD *Lightscribe* sob um filme de óxido de grafite produziu uma camada finíssima de grafeno (figura 1.7) de alta qualidade e muito resistente, excelente para funcionar como capacitor ou semiconductor [2].

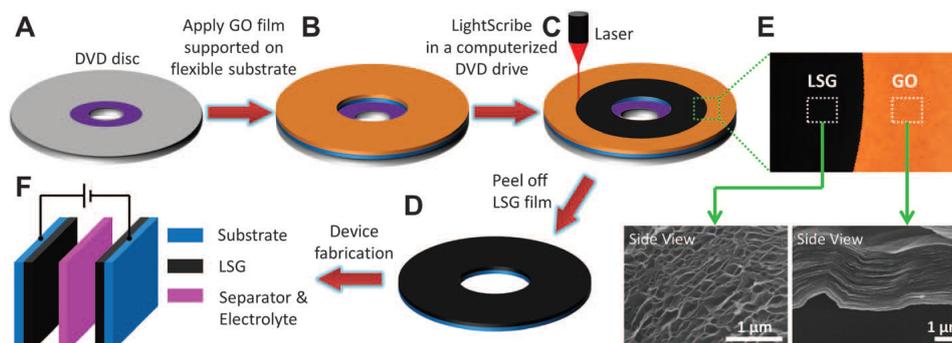


Figura 1.7: Ilustração esquemática da fabricação de uma camada fina de grafeno [2].

Utilizando uma técnica conhecida como deposição de vapor químico é possível a obtenção de folhas de grafeno maiores e de maior qualidade, crescendo o material como um filme de carbono de uma só camada em cima de outra superfície. Tipicamente, uma mistura de metano e hidrogênio (gás) é passado através de uma folha de cobre mantido em um forno à temperatura de 800 a 1000°C. Uma camada única de carbono forma-se no topo do cobre. A partir de um processamento químico remove-se o cobre e deposita-se o grafeno de uma forma mais útil sobre um substrato, tal como dióxido de silício [1].

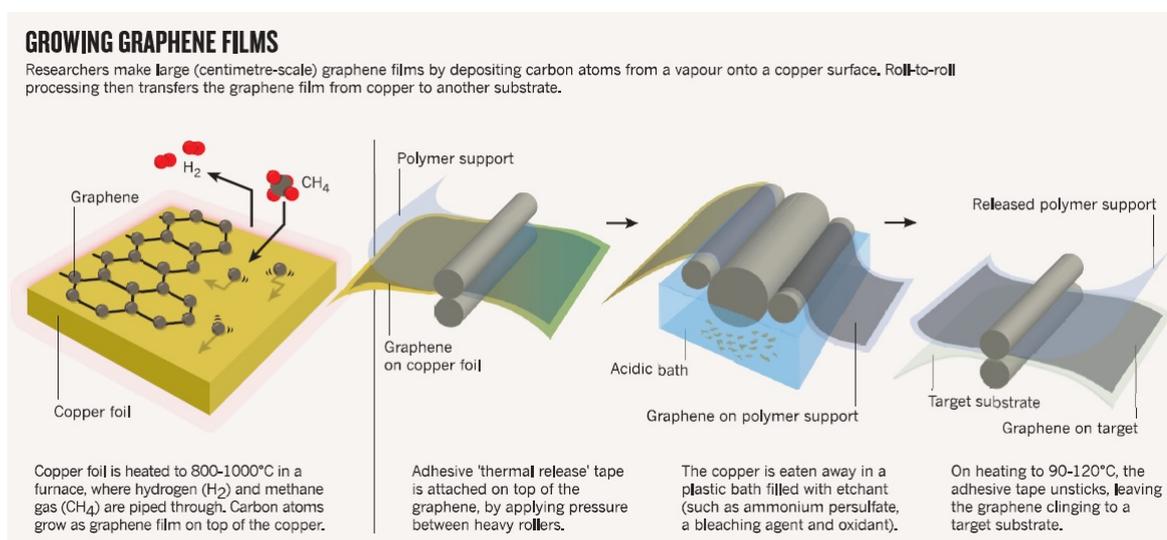


Figura 1.8: Técnica de deposição de vapor químico para a obtenção de folhas de grafeno de alta qualidade [1].

### 1.2.2 A Estrutura do Grafeno

Em uma folha de grafeno perfeita (sem defeitos), todas as ligações covalentes entre os átomos de carbono são compostas por orbitais híbridos  $sp^2$ . Devido ao ângulo entre esses orbitais o arranjo é hexagonal, restando em cada átomo um orbital

$p_z$  perpendicular ao plano do grafeno. Neste caso, os átomos ficam dispostos nos vértices de hexágonos regulares em uma estrutura bidimensional (2D)[12, 13]. A ligação  $\sigma$  tem grande superposição dos orbitais híbridos  $sp^2$  e conseqüentemente é mais forte. A outra ligação, na qual há sobreposição lateral dos orbitais  $p_z$ , não hibridizados, é do tipo  $\pi$  — mais fraca. Essas ligações são mostradas na figura 1.9. As ligações  $\sigma$  são ligações covalentes, majoritariamente responsáveis pelas propriedades mecânicas e elásticas do grafeno, enquanto as ligações  $\pi$  são responsáveis pelas propriedades eletrônicas de transporte.

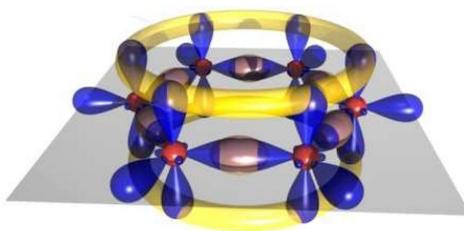


Figura 1.9: Esquema ilustrativo das ligações  $\sigma$  e  $\pi$  em uma molécula de benzeno.

A estrutura do grafeno no espaço real é mostrada na figura 1.10(a) enquanto 1.10(b) mostra no espaço recíproco. A célula unitária do grafeno é composta de dois átomos (A e B, visto em (a)) que formam duas sub-redes intercambiáveis pela simetria de inversão espacial. Os vetores de rede do espaço real  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  do grafeno podem ser usados para construir a estrutura bidimensional do mesmo a partir de quaisquer dois átomos A e B. A célula unitária pode então ser definida como uma rede triangular delimitada por esses dois vetores. A necessidade de se considerar duas sub-redes diferentes vem do fato de que a rede hexagonal do grafeno não é uma rede de Bravais; em outras palavras, não podemos definir, para um só sítio, dois vetores de base que possam ser combinados linearmente gerando qualquer outro sítio da rede. Porém, uma rede triangular possui tal característica e, por isso, diz-se que a célula unitária do grafeno possui dois sítios, a partir dos quais podemos criar vetores de base e descrever todo o sistema como uma superposição de duas

sub-redes triangulares deslocadas e superpostas, denominadas A e B. No sistema de coordenadas  $x, y$ , os vetores no espaço real (rede direta)  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  da rede hexagonal podem ser expressos como:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}) \quad e \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}) \quad (1.1)$$

onde  $a$  é a distância entre dois átomos de carbono da rede hexagonal.

Os vetores da rede recíproca  $\mathbf{b}_1$  e  $\mathbf{b}_2$  estão relacionados com os vetores da rede real  $\mathbf{a}_1$  e  $\mathbf{a}_2$  pela definição

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.2)$$

onde  $i, j = 1, 2$  e  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Temos explicitamente,

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_i \cdot (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{a}_i = 2\pi \frac{\mathbf{b}_j \times \mathbf{b}_k}{\mathbf{b}_i \cdot (\mathbf{b}_j \times \mathbf{b}_k)}. \quad (1.4)$$

As células construídas com os vetores  $\mathbf{b}_i$  são células primitivas da rede recíproca. Assim, os vetores da rede recíproca são

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad e \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.5)$$

A figura 1.10 mostra a estrutura hexagonal na rede direta e recíproca com os vetores correspondentes.

Como pode ser observado na figura 1.10(b), a zona de Brillouin do grafeno possui dois pontos não-equivalentes em sua borda. Esses pontos, denominados K e K', estão localizados nos vértices do hexágono e são de grande importância para a maioria dos fenômenos físicos observados experimentalmente. A estrutura de bandas do grafeno revela que este é um semicondutor de *gap* zero com um cruzamento linear no ponto K. Portanto, perto deste ponto, onde a relação de dispersão é linear, os elétrons apresentam uma massa efetiva nula, assim o grafeno é o que se pode

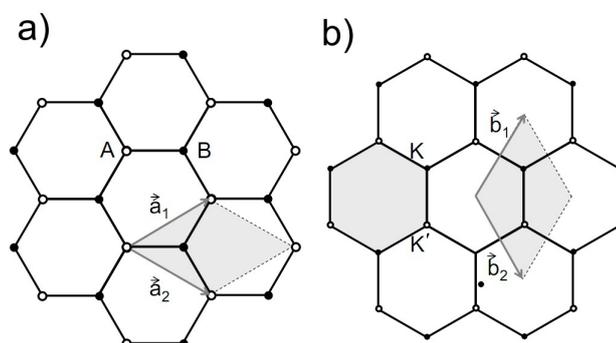


Figura 1.10: (a) Estrutura do grafeno no espaço real. O losango representa a célula unitária, delimitada pelos vetores de rede  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . Essa célula envolve dois átomos, A e B, chamados de sub-redes. (b) Estrutura do grafeno no espaço recíproco mostrando os vetores unitários  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  e a zona de Brillouin por eles delimitada.

chamar de um sólido pouco desordenado, no qual é possível um elétron se deslocar por grandes distâncias antes de encontrar um defeito. Uma vez que o grau de pureza do grafeno é elevado, dado que são poucos os defeitos na estrutura, a sua resistência elétrica acaba por ser baixa [12].

Os três pontos de alta simetria,  $\Gamma$ , K, e M na figura 1.11 são definidos como o centro, a esquina e o centro da borda, respectivamente. A banda de valência  $\pi$  corresponde a estados ligantes da combinação entre estados eletrônicos dos átomos A e B enquanto a banda de condução  $\pi^*$  corresponde a estados anti-ligantes.

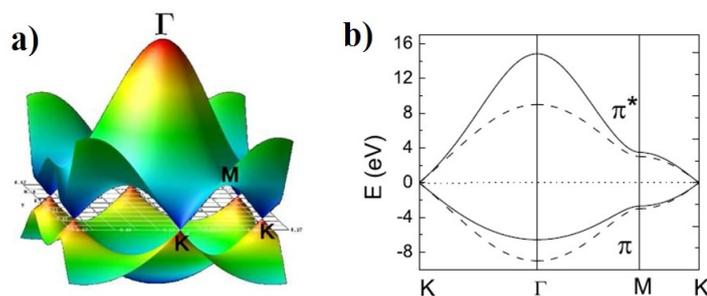


Figura 1.11: Gráfico da energia em função dos vetores de onda. Em (a) mostramos a superfície de energia em função dos vetores de onda do grafeno e seus pontos de alta simetria ( $\Gamma$ , M e K); Em (b) mostramos sua dispersão eletrônica calculada pelo método *tight-binding* (linha contínua) e por primeiros princípios, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (linha tracejada).

Usando o modelo *tight-binding*, com uma aproximação de primeiros vizinhos, foi demonstrado pela primeira vez por Wallace [7] que a simetria hexagonal da estrutura do grafeno conduz à formação de uma banda de valência e uma de condução que se tocam em dois pontos. Uma expressão analítica para a dispersão dos elétrons  $\pi$  pode ser obtida por esse modelo, e é dada por [7, 13]:

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon \pm t_0 f(\vec{k})}{1 \pm s f(\vec{k})} \quad (1.6)$$

onde o sinal (+) no numerador e denominador se refere a banda de valência  $\pi$  e o sinal (-) a banda de condução  $\pi^*$ , e  $f(\vec{k})$  é dado por

$$f(\vec{k}) = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right)}. \quad (1.7)$$

O parâmetro  $\varepsilon$  representa a energia do orbital do nível 2p. Como a posição do zero de energia é arbitrária, é conveniente escolher o ponto K como sendo o nível de energia zero. Nesse caso,  $\varepsilon = 0$ . O parâmetro  $t_0$  é definido como a integral de *hopping* e representa a interação entre os orbitais  $p_z$  de dois átomos vizinhos na rede. Já o parâmetro  $s$  é definido como a integral de *overlap*, que mede a sobreposição das funções de onda.

Muito do otimismo inicial baseado no grafeno está relacionado a sua notável mobilidade de carga. De acordo com resultados teóricos - que está em concordância com trabalhos experimentais -, o grafeno se comporta como um semimetal cujos elétrons de Dirac sem massa têm uma velocidade de Fermi aproximadamente igual a  $V_F \approx 10^6$  m/s (cerca de 1% da velocidade da luz) [14, 15]. Embora esta característica tenha levado, por exemplo, a dispositivos de rádio-frequência de alto desempenho, talvez não seja particularmente útil para a lógica digital, pois, no grafeno está faltando uma chave característica requerida para a construção de dispositivos digitais, um *gap* de energia.

### 1.3 Nanofitas de Grafeno

Nos últimos anos, o grafeno tem sido celebrado como um novo material para o advento de novos dispositivos eletrônicos. No entanto, o grande problema em fazer dispositivos eletrônicos a partir dele é que naturalmente esse material não possui *gap* de energia, ou seja, não se comporta como um semicondutor - essencial para a lógica digital. Trabalhos anteriores [16, 17] mostraram que esse obstáculo pode ser superado “cortando” a folha de grafeno em fitas nanométricas - as nanofitas. Quando o grafeno é cortado em uma nanofita, os portadores ficam confinados a um sistema quase-unidimensional ocasionando um confinamento quântico. Assim, temos uma quantização das funções de onda dos elétrons na nanofita, o que leva ao aparecimento de um *gap* de energia [18]. Este *gap* depende da largura e do tipo de borda da nanofita de grafeno (Graphene nanoribbon-GNR) [3, 13, 19].

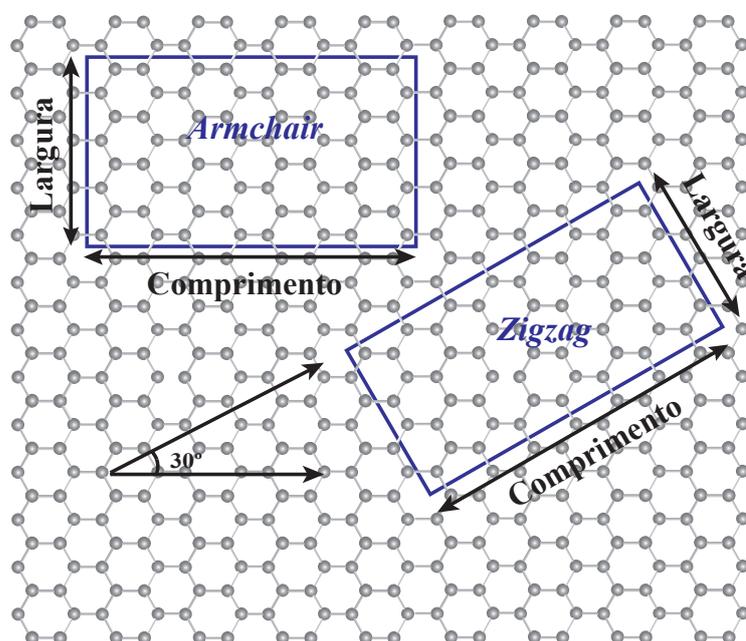


Figura 1.12: Rede cristalina do grafeno mostrando as direções *armchair* e *zigzag*.

As GNRs são cortes em folhas de grafeno, privilegiando uma determinada

direção, gerando, assim, bordas com formas bem definidas. O tipo de borda é uma característica importante, pois é ela que determina as propriedades eletrônicas da nanofita, uma vez que possuem implicações no comportamento dos elétrons ( $\pi$ ). Existem duas direções principais de corte para o grafeno. Essas direções fazem um ângulo de  $30^\circ$  entre si e cada direção gera um tipo de borda diferente, figuras 1.12 e 1.13. Dependendo do formato de suas bordas ao longo do comprimento, as nanofitas podem ser classificadas em *armchair* ou *zigzag*, ambas quase unidimensionais. Cada tipo de nanofita possui características próprias e distintas, criando estados eletrônicos confinados muito peculiares.

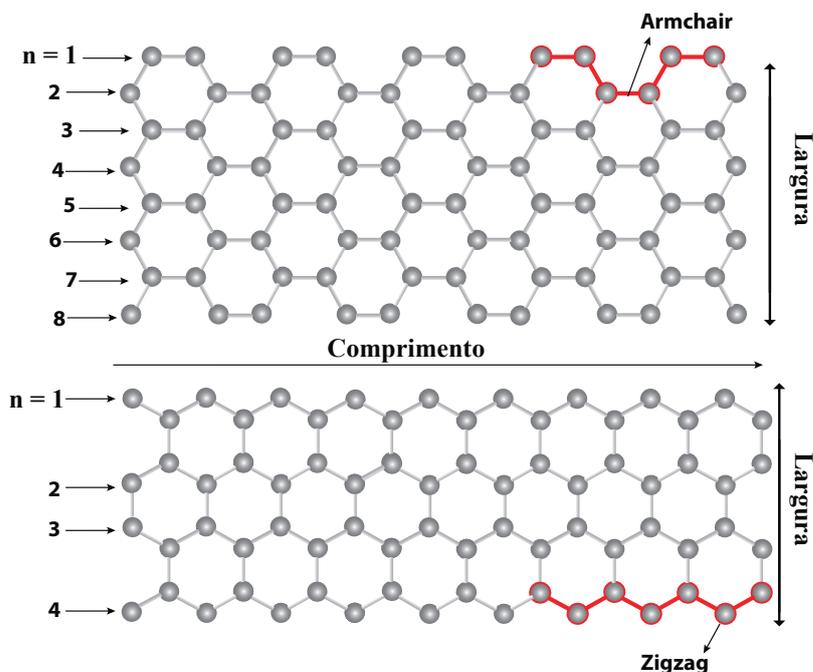


Figura 1.13: Exemplos da estrutura de nanofitas do tipo *armchair* e *zigzag*.

Do ponto de vista eletrônico, as nanofitas *zigzag* apresentam um comportamento predominantemente metálico. Por tal motivo, essas nanofitas são o foco quando se está interessado em investigar propriedades magnéticas do sistema. Enquanto as nanofitas *armchair* se comportam como semicondutoras. Aqui é definido

---

a largura  $n$  para cada fita pelo número de linhas de dímeros para a nanofita *armchair* e ao número de linhas em zigzag para a nanofita *zigzag*.

### 1.3.1 Dependência eletrônica com a largura

Como o grafeno é simplesmente uma única camada de grafite, sua estrutura eletrônica foi modelada através de condições de contorno apropriadas na equação de Schrödinger com aproximações *tight-binding* de primeiros vizinhos baseados no orbital  $\pi$  do carbono. Neste modelo, prevê-se que as nanofitas *armchair* de grafeno - AGNR - podem ser metálicas ou semicondutoras, dependendo da sua largura. Este é um aspecto muito interessante, uma grande mudança na estrutura eletrônica quando se modifica a largura da nanofita. Esta característica somente ocorre nas nanofitas com fronteira *armchair*. Segundo esse modelo, as nanofitas *zigzag* são metálicas independente de sua largura. Para dispositivos nanoeletrônicos, busca-se materiais que podem gerar canais semicondutores afim de permitir o controle da corrente elétrica quando em funcionamento. Assim, optamos por trabalhar com nanofitas *armchair*, uma vez que elas apresentam a possibilidade de serem empregadas em nanodispositivos eletrônicos.

A figura 1.14 mostra a estrutura de bandas de energia para uma nanofita *armchair* com larguras de  $n = 6, 7$  e  $8$  [3]. Quando  $n = 8$ , o orbital molecular mais baixo da banda de condução toca o orbital molecular mais alto da banda de valência no ponto de Dirac, o que leva a um comportamento metálico para essa nanofita. No entanto, as nanofitas *armchair* são semicondutoras quando  $n = 6$  e  $n = 7$ . Nota-se portanto que a estrutura eletrônica das AGNRs depende fortemente de sua largura.

Devido ao confinamento quântico e efeitos de borda, temos uma quantização das funções de onda dos elétrons na nanofita, o que leva ao aparecimento de um *gap* de energia nas AGNRs [3]. A variação do *gap* de energia entretanto mostra um comportamento bem distinto para três classes de nanofitas. Estas classes são chamadas

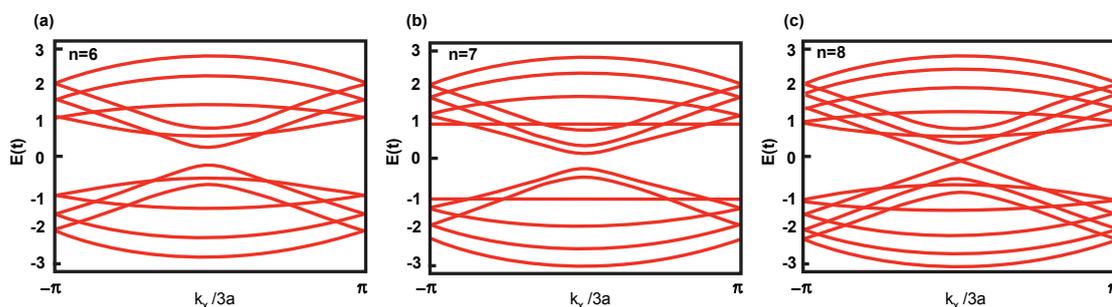


Figura 1.14: Estrutura eletrônica de três nanofitas armchair de grafeno, com larguras (a)  $n = 6$ , (b)  $n = 7$  e (c)  $n = 8$  [3].

de famílias. Assim, pode-se dividir as AGNRs em 3 famílias distintas, em função da largura do sistema -  $n$ . Os 3 grupos de valores que o parâmetro  $n$  pode assumir são  $n = 3p + 1$ ,  $n = 3p$  e  $n = 3p + 2$ , onde  $p$  é um número inteiro. As nanofitas definidas pelo primeiro grupo possuem um maior *gap*, enquanto as do último grupo apresentam os menores valores de *gap*, possuindo um comportamento quase metálico. Em resumo, AGNRs com largura de  $n = 3p + 2$ , são geralmente quase metálicas e as outras duas formas são semicondutoras [3, 13, 19, 20]. Portanto, pode-se exercer um certo controle sobre as propriedades de condução das nanofitas *armchair*. Fato que é interessante por si só, e também por sua aplicação em dispositivos eletrônicos.

## 1.4 Aplicações das Nanofitas

Apesar de sua curta história, o grafeno já revelou diversas aplicações em potencial. Em 2010, Phedon Avouris - um cientista de materiais da IBM - fez transistores com velocidade de 100GHz - cerca de dez vezes mais rápido que o melhores transistores de silício [21]. O grafeno é impermeável às soluções iônicas adversas encontradas no corpo humano. Além disso, a capacidade do grafeno de conduzir sinais elétricos significa que ele pode interagir com os neurônios e outras

---

células que se comunicam por impulsos nervosos. Estas funcionalidades fizeram do grafeno uma promessa na próxima geração de tecnologia biônica [22].

Entre as várias propriedades que tornam o grafeno tão interessante, pode-se ressaltar a alta mobilidade dos portadores de carga [23], a maior resistência mecânica entre os materiais e uma condutividade térmica duas vezes maior que a do diamante [24]. Estudos apontam para o uso desse material em transistores de efeito de campo (*Field Effect Transistors-FET*) [25], em transistores de um único elétron (*Single Electron Transistor-SET*) [26, 27], em sensores ultra-sensíveis [28, 29], em células fotovoltaicas [30], em materiais compostos [31] e em dispositivos para a spintrônica [32, 33]. A maioria desses dispositivos é baseada em nanofitas de grafeno. Portanto, o estudo de transporte de carga em nanofitas é de extrema importância para a utilização desse material em dispositivos eletrônicos. Desta forma, o objetivo deste trabalho é estudar a dinâmica de carga em nanofitas *armchair* de grafeno bem como a distribuição da densidade de carga nessas nanofitas. Para isso, utilizou-se um modelo que leva em consideração interações do tipo elétron-rede. Além disso estudou-se a variação do *gap* de energia das nanofitas em função da largura e do valor da constante de acoplamento elétron-rede.

A tese está organizada da seguinte maneira: No Capítulo 2, é feita uma revisão teórica onde será descrito de forma sucinta o modelo utilizado nesse estudo. Os resultados são apresentados e discutidos nos capítulos 3, 4 e 5, nos quais tratamos da distribuição da densidade de carga, da influência da largura e do valor da constante de acoplamento elétron-rede no *gap* do material e da dinâmica de carga, respectivamente. Os parâmetros das simulações estão descritos no Capítulo 3. E finalmente, no Capítulo 6 apresentamos as conclusões do trabalho.

## Capítulo 2

### O Modelo

A estrutura de bandas de um material é fundamental para o estudo do comportamento eletrônico ou de transporte em materiais. É ela quem nos dá a informação de quais são os valores permitidos de energia para o sistema. Trabalhar com uma estrutura cristalina em escala nanométrica é resolver a equação de Schrödinger para muitos corpos, o que torna o problema inviável do ponto de vista computacional, uma vez que, deveria-se incluir, no operador hamiltoniano, as energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos bem como, as interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Felizmente, diversas aproximações se mostraram eficientes para tratar o problema, como é o caso da aproximação de Born-Oppenheimer, que considera o núcleo “parado” em comparação ao elétron, o que torna um problema predominantemente eletrônico, podendo-se, então, buscar os valores permitidos de energia para o sistema. Outro método muito utilizado é o *tight-binding* em uma aproximação de primeiros vizinhos, o qual é um instrumento importante para a descrição de sistemas envolvendo um grande número de átomos. Ele é muito útil para maioria dos materiais a base de carbono para os quais os elétrons  $\pi$  dos orbitais  $p_z$  determinam a mobilidade de carga e outras propriedades destes materiais. A natureza das interações dos sistemas com que trabalharemos nos permite usar o *tight-binding*

---

em uma aproximação de primeiros vizinhos, ou seja, apenas as interações entre os átomos de sítios mais próximos são consideradas. O método é baseado na representação dos estados quânticos de uma partícula como uma combinação linear dos orbitais localizados sobre os sítios atômicos. Em outras palavras, a descrição está baseada no método LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals* - Combinação Linear de Orbitais Atômicos). A ideia do modelo LCAO é que uma função de onda complicada e desconhecida pode ser escrita como uma combinação linear de funções de onda conhecidas e relativamente simples. Apesar da aparente simplicidade do método *tight-binding*, os resultados obtidos usando-o têm boa concordância qualitativa com os resultados obtidos usando os métodos baseados a primeiros princípios e com dados experimentais. De modo geral, os cálculos usando o *tight-binding* são rápidos e permitem analisar e comparar as propriedades eletrônicas de vários tipos de estruturas.

Nossa abordagem consiste em um método *tight-binding* semi-empírico, onde a transferência dos elétrons  $\pi$  pela rede foi aproximada em uma expansão de primeira ordem. Os graus de liberdade da rede foram tratados pelas equações de Euler-Lagrange, enquanto os elétrons  $\pi$  são descritos em segunda quantização com a equação de Schrödinger dependente do tempo. Foi implementada uma modificação no método *tight-binding* para a inclusão do campo elétrico.

## 2.1 Modelo *tight-binding*

### 2.1.1 Caso Estacionário

Embora o carbono (C), tenha seis graus de liberdade, somente duas coordenadas no plano serão consideradas. Na aproximação de Huckel ou *tight-binding* chama-se de *sítio* o conjunto formado por um átomo de carbono ligado aos seus

elétrons - com exceção do elétron  $\pi$ . Assim, as coordenadas do plano especificam o deslocamento de cada sítio. As ligações sigma ( $\sigma$ )- entre os sítios - são consideradas em uma aproximação harmônica. Desta forma, teremos uma cadeia de grafeno bidimensional com um elétron  $\pi$  em cada sítio, na qual desprezamos as sobreposições e as integrais do hamiltoniano entre orbitais de átomos além dos primeiros vizinhos. A figura 2.1 mostra a rede de grafeno indexada com sítios  $i$  e  $j$ , assim o sítio  $i$  irá interagir com os seus três primeiros vizinhos, os quais chamaremos de  $j$ ,  $j'$  e  $j''$ .

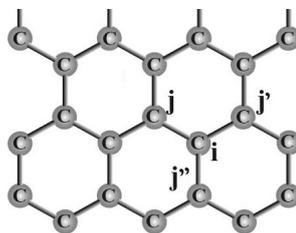


Figura 2.1: Sítios  $i$  e  $j$  em uma rede de grafeno.

Pela aproximação de Huckel as integrais dos elétrons  $\pi$  podem ser aproximadas utilizando uma expansão em primeira ordem, o que é válido para pequenas variações do tamanho das ligações  $\pi$ . Observe que tal aproximação é justificável uma vez que, enquanto o espaçamento da rede é da ordem de  $1,42 \text{ \AA}$ , a oscilação média entre os sítios  $i$  e  $j$  é de aproximadamente  $0,03 \text{ \AA}$  (2,2%). Portanto utilizaremos a expressão 2.1 para o cálculo da probabilidade de transferência dos elétrons de um sítio para outro.

$$t_{\langle i,j \rangle} = t_0 - \alpha(y_{i,j}) \quad (2.1)$$

Na Equação 2.1,  $t_0$  é a *integral de hopping* ou “transferência”, pois se relaciona com a transferência de um elétron de um sítio para outro. O coeficiente angular  $\alpha$  é a constante de acoplamento elétron-rede, a qual faz a interação da parte eletrônica com a rede. Desta forma, o sistema não trata a rede e os elétrons de forma independente. Para o caso em estudo, a *integral de hopping* é caracterizado

por um valor experimental constante e igual a  $t_0 = 2,7$  eV [3, 5, 13, 34]. Já o termo  $y_{i,j}$  representa a alteração do comprimento da ligação entre os sítios  $i$  e  $j$ . O termo  $t_{\langle i,j \rangle}$  fornece a amplitude de probabilidade de se encontrar o elétron do sítio  $i$  no sítio vizinho  $j$ .

O Hamiltoniano do sistema no formalismo de segunda quantização (Apêndice A) pode ser escrito na forma:

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_{i,j} C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + t_{j,i}^* C_{j,s}^\dagger C_{i,s}) + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(y_{i,j})^2 + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{P_{ij}^2}{M} \quad (2.2)$$

no qual  $C_{i,s}$  é o operador de aniquilação de um elétron  $\pi$  de spin  $s$  no  $i$ -ésimo sítio, logo  $C_{j,s}^\dagger$  é o operador de criação de um elétron  $\pi$  no sítio  $j$ . O segundo termo do Hamiltoniano é o potencial efetivo associado as ligações  $\sigma$ . Em condições normais, os modos vibracionais ativos podem ser tratados por um potencial harmônico em uma expansão de segunda ordem. O último termo do Hamiltoniano descreve a energia cinética dos sítios, sendo  $M$  a massa de cada sítio. Note que os segundo e terceiro termos foram tratados classicamente.

Para resolvermos o problema, um estado inicial autoconsistente é encontrado diagonalizando o Hamiltoniano. A diagonalização é feita com a determinação de operadores  $a_k$  na forma da equação 2.3 e posteriormente esse estado inicial será propagado no tempo:

$$H = - \sum_k E_k a_k^\dagger a_k, \quad (2.3)$$

onde  $E_k$  são as autoenergias. Nessa representação, o índice  $k$  denota os orbitais que compõem o determinante de Slater (Apêndice A). Para a determinação dos operadores  $a_k$  utilizou-se uma combinação linear na forma:

$$C_i^\dagger = \sum_k \psi_{i,k}^* a_k^\dagger \quad e \quad C_i = \sum_k \psi_{k,i} a_k. \quad (2.4)$$

Quando substituídos no Hamiltoniano, a parte eletrônica deste é escrita na forma

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s, k, k'} (t_{i,j} \psi_{i,k}^* \psi_{k',j} + t_{j,i}^* \psi_{j,k}^* \psi_{k',i}) a_k^\dagger a_{k'} \quad (2.5)$$

porém, da forma como exposto o Hamiltoniano ainda não está diagonalizado. Para que a diagonalização ocorra os coeficientes da expansão devem satisfazer a condição 2.6:

$$E_k \psi_{i,k} = t_{i,j} \psi_{j,k} + t_{i,j'} \psi_{j',k} + t_{i,j''} \psi_{j'',k}. \quad (2.6)$$

Assim, supondo um conjunto inicial de valores de  $\{y_{i,j}\}$ , conhecendo empiricamente o valor da constante  $t_0$  e utilizando um valor para  $\alpha$ , podemos montar a matriz dos  $t$  utilizando a equação 2.1. Diagonalizando a matriz  $t$ , encontra-se os autovalores - energias - e os autovetores, as funções de onda. Para o caso estacionário, resolve-se equação de Euler-Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial q_i} = 0 \quad \implies \quad \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_{i,j}} = 0 \quad (2.7)$$

Mas para resolvermos a equação acima primeiro temos que calcular o valor esperado do Lagrangeano  $\langle \Psi | L | \Psi \rangle$ , onde  $\psi$  é a função de onda, e é descrita em segunda quantização pelo determinante de Slater,  $|\psi\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger \dots a_n^\dagger | \rangle$ . Como:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{P_{ij}^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(y_{i,j})^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha y_{ij}) (C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + C_{j,s}^\dagger C_{i,s}),$$

temos que,

$$\langle L \rangle = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{P_{ij}^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(y_{i,j})^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha y_{ij}) (B_{i,j})$$

onde,

$$B_{i,j} \equiv \sum_{k,s} \psi_{k,s}^*(i, t) \psi_{k,s}(j, t). \quad (2.8)$$

O apóstrofo sobre o somatório caracteriza uma soma sobre os estados ocupados.

Voltando à equação de Euler-Lagrange 2.7 e resolvendo-a para o caso estacionário, obtemos.

$$y_{ij} = -\frac{\alpha}{K}(B_2 + B_3 + B_4 + B_5 - 4B_1 + H.c). \quad (2.9)$$

Observe que há uma condição a ser obedecida para um problema de contorno periódico  $\sum_{\langle i,j \rangle} y_{ij} = 0$ . Assim, para obedecer a esta condição é necessária a adição de um termo constante a equação 2.9, resultando em:

$$y_{ij} = -\frac{\alpha}{K}(B_2 + B_3 + B_4 + B_5 - 4B_1 + H.c) + \frac{\alpha}{NK} \sum_n (B_2 + B_3 + B_4 + B_5 - 4B_1 + H.c) \quad (2.10)$$

O problema da rede é acoplado ao problema eletrônico através dos termos  $B_{i,j}$ .

Assim, escrevemos o algoritmo para cálculo do estado inicial na forma de um campo auto-consistente, SCF (*Self Consistent Field*): inicialmente supõem-se valores para  $y_{i,j}$ , em seguida monta-se a matriz  $t$ , diagonaliza-se essa matriz para obter a energia  $E$  e os auto-vetores  $\psi$ . Utilizando o valor encontrado para  $\psi$  obtém-se o novo  $y_{i,j}$  e o substitui na matriz  $t$  para assim recomeçar o procedimento. Este é repetido até que o sistema atinja o valor do erro estipulado para a simulação. Desta forma teremos os valores iniciais de  $\{y_{i,j}\}$  e  $\{\psi_{k,i}\}$ , os quais são necessários para a evolução temporal.

### 2.1.2 Evolução Temporal

Para evoluir temporalmente o sistema, inicialmente é preparado um estado estacionário completamente auto-consistente com relação aos graus de liberdade dos elétrons e dos fônons [35]. Em seguida, a evolução temporal é obtida resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo para os elétrons  $\pi$  e a equação de Euler-Lagrange para a rede.

A partir do caso estacionário temos os conjuntos de valores  $y_{i,j}$  e  $\psi_i$ . Admitindo o sistema inicialmente parado e utilizando o teorema de Ehrenfest, sabe-se

que os valores esperados das variáveis conjugadas obedecem às equações clássicas de movimento. Em resumo, conhecendo um estado inicial  $y_{i,j}$  em um dado tempo  $t$ , utiliza-se a equação de Schrödinger independente do tempo para evoluir as funções de onda — parte eletrônica —, desta forma obtém-se as funções de onda neste tempo  $|\phi_k(t)\rangle$  que servirá de base para a obtenção de  $|\psi_k(t)\rangle$ . A dinâmica das posições dos sítios será feita a partir da equação de Euler-Lagrange. O estado eletrônico depende fortemente das posições dos sítios o que gera o acoplamento entre as equações do sistema. A equação de Schrödinger dependente do tempo é escrita na forma

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_k(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi_k(t)\rangle$$

em que a evolução temporal é dada por

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t) dt} |\psi_k(t)\rangle. \quad (2.11)$$

Assim, expandimos a função de onda  $|\psi_k(t)\rangle$  na base dos autoestados do hamiltoniano eletrônico,  $H_e$ ,

$$|\psi_k(t)\rangle = \sum_l D_{k,l} |\phi_l(t)\rangle \quad (2.12)$$

onde  $|\phi_l(t)\rangle$  é um autoestado de  $H_e(t)$ ,  $H_e(t)|\phi_l(t)\rangle = \varepsilon_l \phi_l(t)\rangle$ . Substituindo no operador evolução temporal (equação 2.11), temos:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \sum_l \langle \phi_l(t) | \psi_k(t) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_l dt} |\phi_l(t)\rangle \quad (2.13)$$

Conhecendo-se o conjunto de estados  $|\psi_k(t)\rangle$  em um determinado tempo  $t$ , obtém-se os estados no tempo seguinte  $|\psi_k(t + dt)\rangle$ . Observe que para tanto é necessário determinar as auto-energias  $\varepsilon_l$  e os autoestados  $|\phi_l\rangle$  do hamiltoniano eletrônico em cada iteração e a cada instante.

A evolução temporal da rede é descrita resolvendo a equação 2.13 de uma partícula, acoplada à equação de Euler-Lagrange, para tratar a rede num formalismo

clássico

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{x}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_n} = 0, \quad (2.14)$$

onde,  $x_n = u_n$  e  $v_n$ , sendo  $u_n$  e  $v_n$  as componentes da coordenada dos sítios, conforme mostra a Figura 2.2.

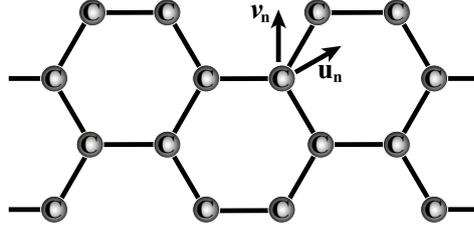


Figura 2.2: Coordenadas de vibração da rede  $u_n$  e  $v_n$  nas nanofitas de grafeno.

O valor esperado para a lagrangeana pode ser obtido da equação de  $\langle L \rangle$ :

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \langle T \rangle - \langle V \rangle \\ &= \sum_{ij} \frac{P_{ij}^2}{2M} \langle \Psi | \Psi \rangle - \sum_{ij} \frac{K}{2} (y_{i,j})^2 \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &+ \sum_{\langle i,j \rangle, s} [t_0 - \alpha(y_{i,j})] \langle \Psi | (c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Substituindo em 2.14, obtém-se:  $M\ddot{y}_i = F_i(t)$ , com,

$$\begin{aligned} F_{ij}(t) = M\ddot{y}_1 &= \frac{2}{3}K[y_2 + y_3 + y_4 + y_5 - 4y_1] + \\ &+ \frac{4}{3}\alpha[B_2 + B_3 + B_4 + B_5 - 4B_1]. \end{aligned} \quad (2.16)$$

Assim, temos a equação que descreve o movimento da rede. Lembrando que essa equação está acoplada com a parte eletrônica por meio dos termos  $B_{i,j}$ .

### 2.1.3 Campo Elétrico

Para realizar a dinâmica do sistema é necessário a inclusão do campo elétrico no hamiltoniano, e este é colocado via potencial vetor  $\mathbf{A}$  na equação 2.1, a qual fica

---

modificada para

$$t_{\langle ij, i'j' \rangle} = e^{-i\gamma A} [t_0 - \alpha(y_{i,j})], \quad (2.17)$$

com  $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$ , onde  $e$  é a carga de um elétron e  $c$  a velocidade da luz. O campo elétrico é obtido por:  $E = -\frac{1}{c}\dot{A}$ .

O potencial vetor introduzido não varia na posição, somente ocorre a variação temporal  $\mathbf{A}(t)$ . Desta forma, podemos afirmar que o campo magnético do sistema será zero ( $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{t}) = 0$ ) assim, somente teremos um campo elétrico constante.

## Capítulo 3

# Distribuição de Carga

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados da distribuição de densidade de carga nas simulações realizadas em nanofitas *armchair* de grafeno (AGNR). Os resultados encontrados estão em boa concordância com resultados experimentais [4] e foram publicados na revista *The Journal of Physical Chemistry Letters* em 2012 [5]. Em seguida discutiremos a relação entre o *gap* de energia das nanofitas, com sua largura e com o valor da constante de acoplamento elétron-rede no modelo utilizado. Por fim serão apresentados e discutidos os dados referentes à dinâmica de transporte de carga nas nanofitas. Primeiramente iremos apresentar os parâmetros utilizados nas simulações.

### 3.1 Simulação

O programa utilizado nas simulações foi inicialmente concebido para estudos sobre propriedades de transporte de pólarons, bipólaros e éxcitons em polímeros conjugados. Para o estudo das nanofitas de grafeno, o programa foi reescrito de modo a se adaptar ao modelo utilizado. A construção das nanofitas pode ser visualizada a partir da ligação entre duas cadeias paralelas de poliacetileno, por meio de potenciais

harmônicos conforme a figura 3.1. A rede — no nosso modelo — é representada por esferas massivas, os centros atômicos, ligadas por molas. Para obtenção de nanofitas mais largas, basta aumentar o número de cadeias de poliacetileno.

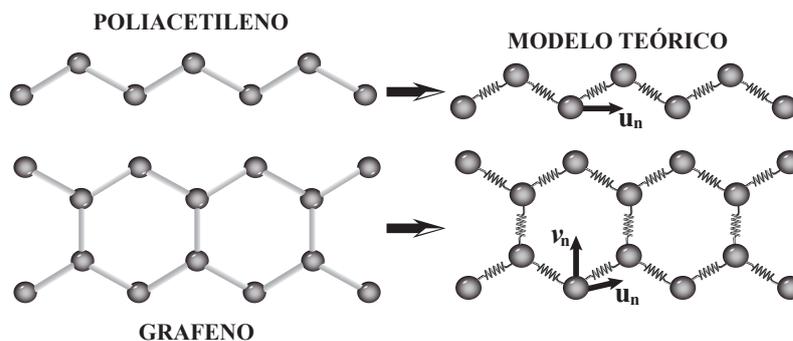


Figura 3.1: Esquema ilustrativo do modelo utilizado nas simulações.

Em todas as simulações utilizamos o valor experimental da *integral de hopping* igual a  $t_0 = 2,7\text{eV}$  [3, 5, 13, 34], valor este obtido experimentalmente e utilizado em vários trabalhos anteriores. Para a constante de mola (ligação dos sítios) foi utilizado o valor de  $K = 21 \text{ eV}/\text{Å}^2$  [35, 36, 37] e a distância entre os átomos de carbono na nanofita de grafeno é  $a = 1,42 \text{ Å}$ . O valor da constante de acoplamento  $\alpha$  para as simulações de distribuição de densidade de carga foi de  $5,4 \text{ eV}/\text{Å}$ , mas para o estudo da dinâmica molecular e a variação do *gap* das nanofitas, essa constante foi modificada em cada simulação, começando de  $4,0$  até  $5,5 \text{ eV}/\text{Å}$ . Essa variação teve como intuito estudar as consequências de uma maior e menor interação da parte eletrônica com a rede. O valor do campo elétrico externo utilizado no estudo da dinâmica de carga foi de  $0,65 \text{ mV}/\text{Å}$ .

### 3.2 Distribuição de Carga em Nanofitas de Grafeno

As propriedades eletrônicas deste novo material são de grande importância para o transporte de carga, das quais se destaca a densidade de carga. Devido à

---

elevada densidade eletrônica perto do nível de Fermi, esperava-se que a localização desses estados nas bordas das nanofitas afetasse suas propriedades elétricas. No entanto, o padrão de distribuição de carga permanece controverso. Recentemente, por meio de microscopia de tunelamento em escala atômica, observou-se um padrão de densidade de carga característica ao longo de ligações C—C específicas [4]. Além disso, um resultado semelhante foi observado em imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta definição de uma camada de grafeno [38]. Analisando os estados eletrônicos, observamos que os elétrons próximos ao nível de Fermi têm um vetor de onda  $k_F$  aproximadamente igual à distância entre os pontos  $\Gamma$  e  $K$  da zona de Brillouin. Ambos os trabalhos anteriores sugerem uma periodicidade na interferência quântica aproximadamente igual ao comprimento de onda  $\lambda_F$ . Esta interferência quântica conduz a um padrão de densidade de carga ao longo de ligações C—C específicas. No entanto, um diferente comportamento era esperado. Nos metais, a periodicidade na interferência quântica observada é de  $\lambda_F/2$ . Seria de se esperar o mesmo resultado para o grafeno. Na verdade, a periodicidade da interferência quântica é análoga ao de outros metais à base de materiais de carbono. Por exemplo, esse padrão de interferência quântica leva a uma densidade de carga eletrônica delocalizada sobre os anéis fenil em moléculas poliaromáticos [39]. Além disso, o padrão de localização de carga está relacionado com o mecanismo de transporte nestes materiais. Através de um estudo experimental de condutância em nanofitas de grafeno, foram encontradas evidências de estado localizado não linear dependentes do tamanho do sistema [40].

Ao considerar o modelo utilizado neste trabalho, obtivemos o mesmo padrão de densidade de carga ao longo de linhas alternadas de ligações C—C alcançados por medições em varredura por tunelamento e pela microscopia eletrônica de transmissão. Além disso, nossos resultados sugerem estados eletrônicos localizados cujo tamanho é dependente da largura da nanofita. Por meio de um estudo dinâmico

observamos o comportamento coletivo destes estados localizados. Este resultado está em concordância com a tese de transporte de carga entre estados localizados observados em nanofitas de grafeno[40]. A concordância com dados experimentais sugerem que o nosso modelo é apropriado para o tratamento da distribuição de carga nestes sistemas.

As simulações foram realizadas com nanofitas *armchair*  $64 \times n$ , ou seja, nanofitas com células unitárias com 64 sítios de comprimento e  $n$  sítios de largura, como representado na figura 1.13. Foram realizadas simulações nas nanofitas *armchair*  $64 \times 4$ , *armchair*  $64 \times 6$ , *armchair*  $64 \times 8$ , *armchair*  $64 \times 10$ , *armchair*  $64 \times 12$  e *armchair*  $64 \times 14$ .

A figura 3.2 mostra a densidade de carga de quatro AGNRs de larguras  $n = 4, 6, 8$  e  $10$ , onde foi retirado um elétron  $\pi$  da cadeia. Todas as figuras mostram as nanofitas em um intervalo de  $40 \text{ \AA}$  de comprimento. Para a melhor compreensão, representamos a intensidade das densidades de carga, tanto no padrão de cor quanto no tamanho dos pontos. Na figura 3.2(a), tem-se uma nanofita com 4 sítios de largura. Pelo padrão de cor, observa-se uma maior concentração de carga ao longo de aproximadamente 17 sítios localizados no meio da nanofita. Especificamente, nota-se que a carga acumula-se preferencialmente nos sítios das bordas. Ou seja, a carga dos sítios do centro da região em vermelho é menor que nas bordas como visto pelo tamanho dos pontos. Em (b) tem-se uma nanofita com 6 sítios de largura. Novamente percebemos pelo padrão de cor que a carga concentra-se preferencialmente no meio da nanofita, porém desta vez por aproximadamente 30 sítios. Observa-se, neste caso, que a carga concentra-se em duas regiões próximas às bordas separadas por uma área nitidamente com menor densidade de carga. Pelo tamanho dos pontos podemos notar que dentro das regiões vermelhas a carga distribui-se mais uniformemente. De fato, esses dois resultados juntos sugerem que a carga não se concentra necessariamente nas bordas da nanofita mas sim em regiões preferenciais.

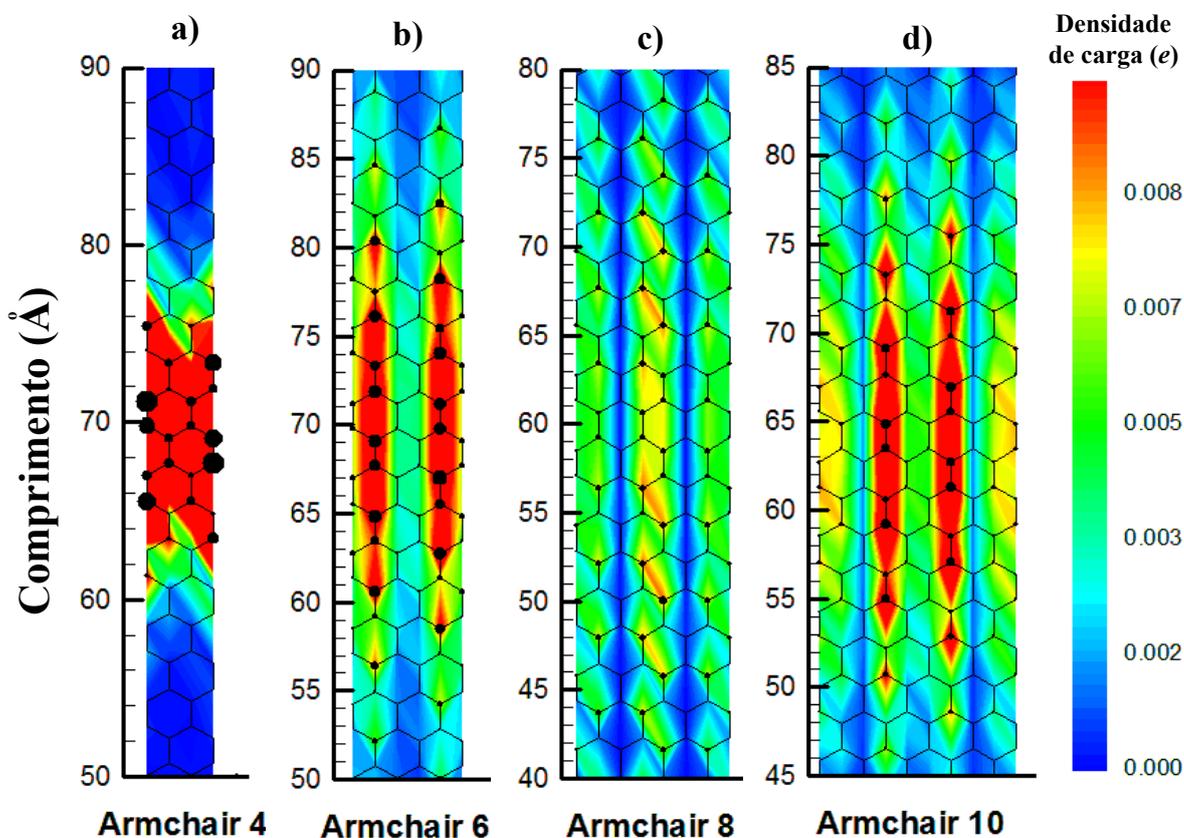


Figura 3.2: Distribuição de carga em nanofitas *armchair* com 4, 6, 8 e 10 sítios de largura.

Na figura 3.2(c) é mostrada a nanofita *armchair* 8. Observe que agora há três regiões preferenciais de acúmulo de carga, duas nas bordas e uma no centro, separadas por duas áreas com densidade de carga nula — regiões em azul. Também é possível verificar que a carga na região central é levemente mais intensa que nas bordas. Esse resultado sustenta a hipótese, sugerida anteriormente, de regiões preferenciais para acúmulo de carga e ainda nota-se um padrão específico para este acúmulo. Levando em consideração que os valores de densidade de carga são calculados apenas em cima dos sítios, o resultado em (c) sugere que a carga se

localizará sobre as ligações carbono-carbono (C—C) em linhas *armchair* verticais separadas por uma ligação carbônica aparentemente sem carga.

Na figura 3.2(d) temos a nanofita *armchair* 10. O padrão de localização de carga observado em (c) se mantém, porém, claramente há uma localização de carga em duas regiões preferenciais — em vermelho. Este padrão de cor é análogo ao observado na nanofita *armchair* 6, figura (b). O aumento na delocalização da carga ocorre devido à geometria das nanofitas. Quanto mais estreita a nanofita, maior a relaxação da rede e com isso a carga tende a ficar mais localizada. Assim, com o aumento na quantidade de sítios na largura da nanofita a densidade de carga ficará cada vez mais uniformemente distribuída.

Na figura 3.3 são mostradas as simulações em nanofitas *armchair* com larguras de 12 e 14 sítios. Para melhor visualização do padrão de delocalização, a intensidade da carga foi aumentada em 40% na nanofita *armchair* 14. É evidente — utilizando o padrão de cor — que na figura (a) há concentração de uma maior densidade de carga em quatro regiões, em vermelho, separadas por três áreas com pouca carga. O tamanho dos pontos sugere que as regiões de maior concentração de carga são as duas centrais, onde também nota-se uma distribuição quase uniforme da carga. Em (b), analogamente à figura 3.2(c), ocorre uma distribuição da carga em linhas *armchair* verticais separadas por uma linha de ligações aparentemente sem carga — regiões em azul. E como no caso de figura 3.3(a) tem-se uma maior concentração nas regiões centrais da nanofita. Observe, pelos pontos em 3.2(c), que a carga tende a um padrão de delocalização sobre os sítios, o que sugere que esta se localizará sobre as ligações C—C. Este fato é reforçado pelo padrão de cor na região central da nanofita, e é perceptível, na mesma figura, uma cor laranja entre as ligações.

Os resultados da distribuição de carga relatados aqui estão em acordo com evidências experimentais recentemente publicados [4], como mostra a figura 3.4 e

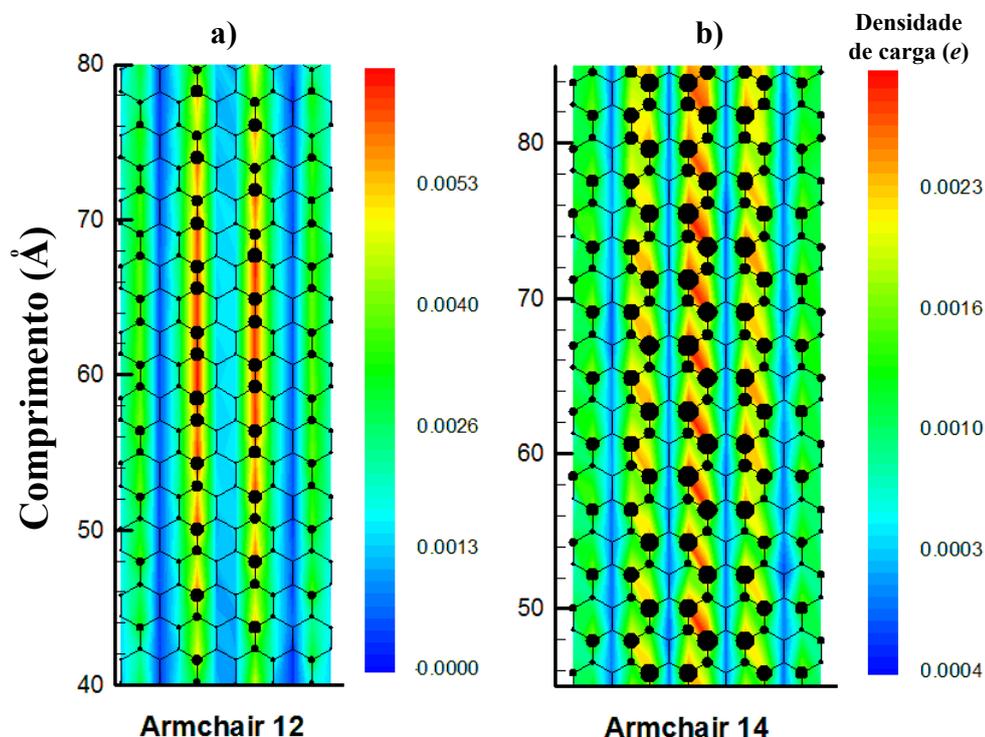


Figura 3.3: Distribuição de densidade de carga nas nanofitas *armchair* com 12 e 14 sítios de largura.

comparativamente pode ser visto no detalhe da figura 3.5. Esse mesmo padrão de distribuição de carga foi encontrado por imagem de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*)[38].

A partir da análise das figuras 3.2 e 3.3, pode-se concluir que a nanofita  $n = 4$  apresenta o maior valor de *gap* de energia entre todas as estudadas. Esta característica manifesta-se na figura como o maior nível de localização de densidade de carga. Essa tendência encontra-se de acordo com o conhecido fato de que, em polímeros condutores — o limite dos sistemas de nanofitas para  $n \rightarrow 1$  —, observa-se uma grande localização de carga. Em suma, nos afastamos do regime de condução do grafeno e nos aproximamos do mecanismo de transporte de carga de polímeros condutores [41]. Este fato se confirma quando analisamos nanofitas largas, como por exemplo  $n = 8$  e 14, que possuem um *gap* de energia quase nulo, assemelhando-se

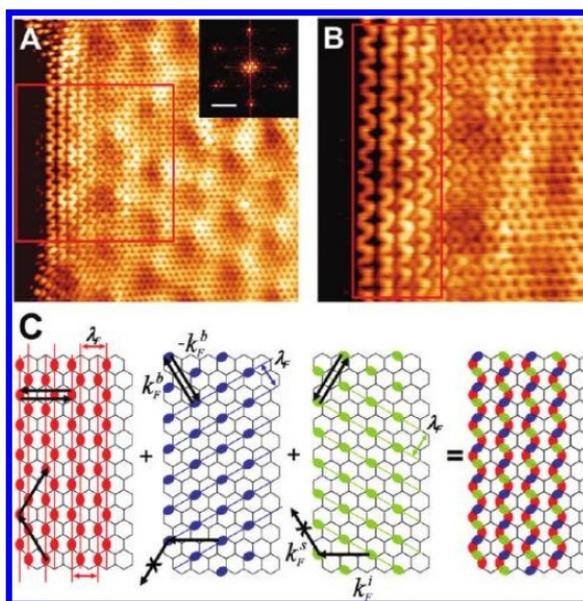


Figura 3.4: Imagem de STM (*Scanning Tunneling Microscopy*) mostrando a distribuição de carga encontrada experimentalmente [4].

assim a uma folha de grafeno. Este comportamento observado é esperado, pois é um fato bem conhecido que a condução metálica — característica de nanofitas muito grandes — é associada a estados eletrônicos delocalizados.

Em síntese, os resultados mostram que a densidade de carga se concentra no meio da nanofita e com o aumento de sua largura ocorre uma maior delocalização da carga, tendendo a espalhar-se por toda a nanofita. Pelo padrão de cor nota-se que a carga não se distribui de maneira uniforme pela região onde se encontra, existem linhas *armchair* verticais preferenciais com maior densidade de carga separadas por uma linha de ligações aparentemente com pouca carga ou nenhuma. O estado de localização da densidade de carga nas nanofitas de grafeno exibe um comportamento coletivo, como uma quase-partícula. Acreditamos que, para esta classe de sistemas, o transporte de carga é associado a esses estados eletrônicos. A fim de apoiar esta afirmação fizemos um estudo dinâmico no qual as nanofitas são submetidas a um campo elétrico externo. O objetivo é observar como a densidade de carga responde

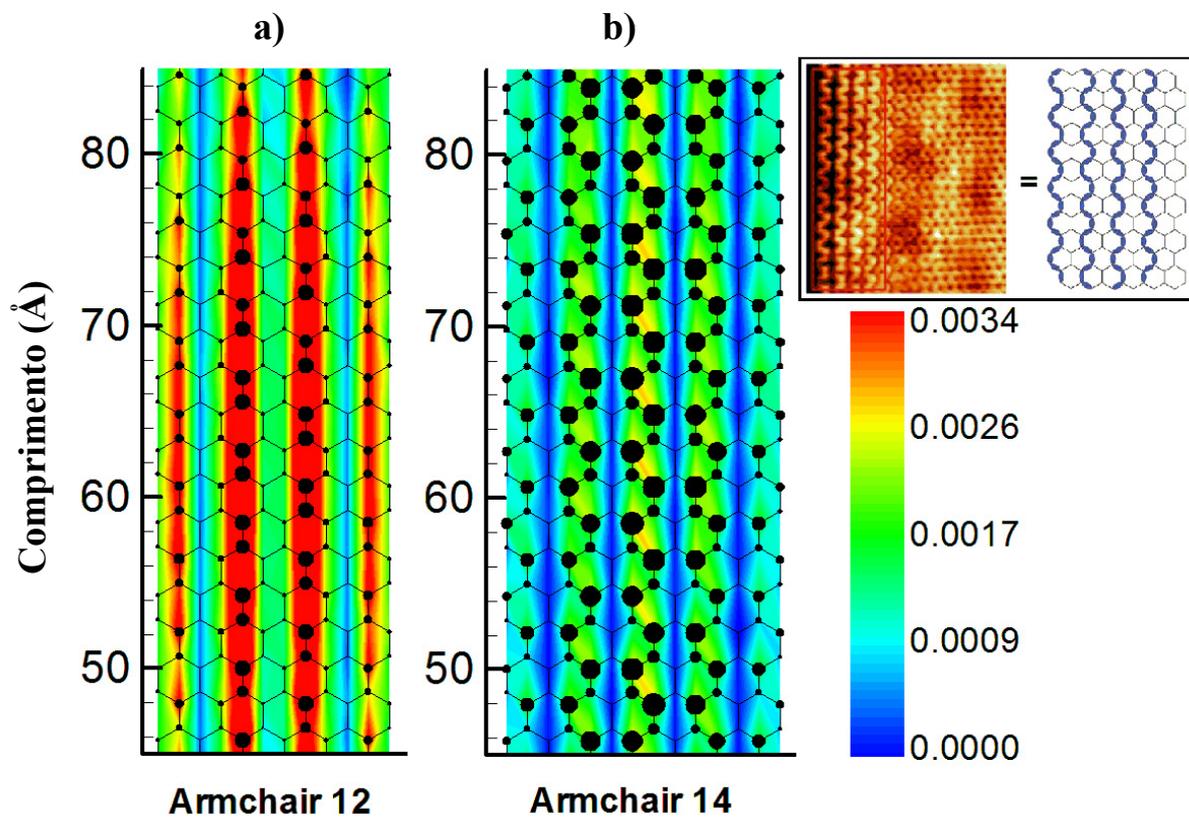


Figura 3.5: Comparação da distribuição de densidade de carga do resultado experimental por imagem de STM com as simulações realizadas em nanofitas armchair 12 (a) e 14 (b) [5]

a este campo elétrico. Esse resultado será discutido no capítulo 5.

## Capítulo 4

# Gap e Constante de Acoplamento

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados referentes à variação do valor do *gap* de energia das nanofitas *armchair* de grafeno em função do acoplamento elétron-rede,  $\alpha$ . As simulações foram realizadas com nanofitas de largura  $n = 4$  até  $n = 16$  (figura 1.13). Os valores de  $\alpha$  variaram de 4,0 a 5,5 eV/Å. A amplitude de variação da largura da nanofita foi escolhida de forma que fosse possível estudar o comportamento das três famílias de AGNR ( $n = 3p+1$ ,  $n = 3p$  e  $n = 3p+2$ ). Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura [18, 19].

Conhecer o valor do *gap* de energia e uma forma de controlá-lo é de grande importância para a utilização das nanofitas de grafeno como dispositivo eletrônico. Trabalhos anteriores mostram que os valores dos *gaps* diminuem progressivamente à medida que a largura da nanofita aumenta. Essa característica é atribuída ao confinamento quântico que ocorre na AGNR [19]. Utilizando o método LDA (*Local Density Approximation*) para cálculo do *gap* em AGNR, Son *et al.* [18] obtiveram valores de energia distintos e característicos para cada uma das três famílias de nanofitas. Dessa forma, foi possível estabelecer uma hierarquia entre os *gaps* das famílias —  $E_g^{3p+1} > E_g^{3p} > E_g^{3p+2} \neq 0$ . Porém, nesse tipo de cálculo, a família  $3p+2$  não foi considerada quase-metálica — como de costume —, por apresentar

um valor de *gap* apreciável. Esses valores, contudo, se modificam consideravelmente dependendo do modelo utilizado para o cálculo. O mesmo autor utilizou um modelo *tight-binding* e obteve resultados que possibilitem afirmar que a mesma família antes considerada não-metálica —  $3p+2$  — possui *gaps* extremamente baixos, portanto, agora, considerada quase-metálica. Além disso, a hierarquia dos *gaps* foi alterada. Quando comparada ao método LDA, as famílias  $3p$  e  $3p+1$  apresentaram valores de *gaps* muito próximos umas das outras. Assim, a nova hierarquia de *gap* de energia ficou  $E_g^{3p} \gtrsim E_g^{3p+1} > E_g^{3p+2} \approx 0$ .

Yang *et al.* [19] utilizaram uma relação hiperbólica (equação 4.1) para descrever o comportamento do *gap* em função da largura da nanofita.

$$E_g = \frac{a}{w + w_0 + \delta} \quad (4.1)$$

onde  $E_g$  é o valor do *gap* de energia,  $w$  é a largura da nanofita em Å,  $w_0$  é uma constante (2,4 Å) e  $\delta$  e  $a$  são os parâmetro utilizado para o *fitting* das curvas. Essa expressão descreveu bem o comportamento do *gap*, para tal os valores do parâmetro  $\delta$  foram diferentes para cada método. Quando se realiza o *fitting* utilizando o método LDA necessita-se de valores de  $\delta$  quase zero ou pouco negativo, enquanto que para cálculos para a aproximação *tight-binding* esses valores variaram de 1,5 a 2,9 Å.

Utilizando nosso modelo obtivemos resultados que abrangem os dois cenários apresentados anteriormente. As famílias  $3p$  e  $3p+1$  apresentaram *gaps* de energia próximos umas das outras, mas com comportamentos tão distintos que é fácil diferenciá-las. Enquanto a família  $3p+2$  apresentou resultados que, dependendo da largura da nanofita, são típicos de quase-metais, na medida em que os *gaps* variaram de 0,028 até quase 0,25 eV. Nossos resultados apresentaram comportamento hiperbólico do *gap* para duas famílias, dependendo do valor da constante de acoplamento utilizado. Como esperado, o valor de  $\alpha$  gera uma grande variação nos *gaps* das nanofitas, fazendo com que até uma mudança de comportamento na família  $3p+2$  seja observada.

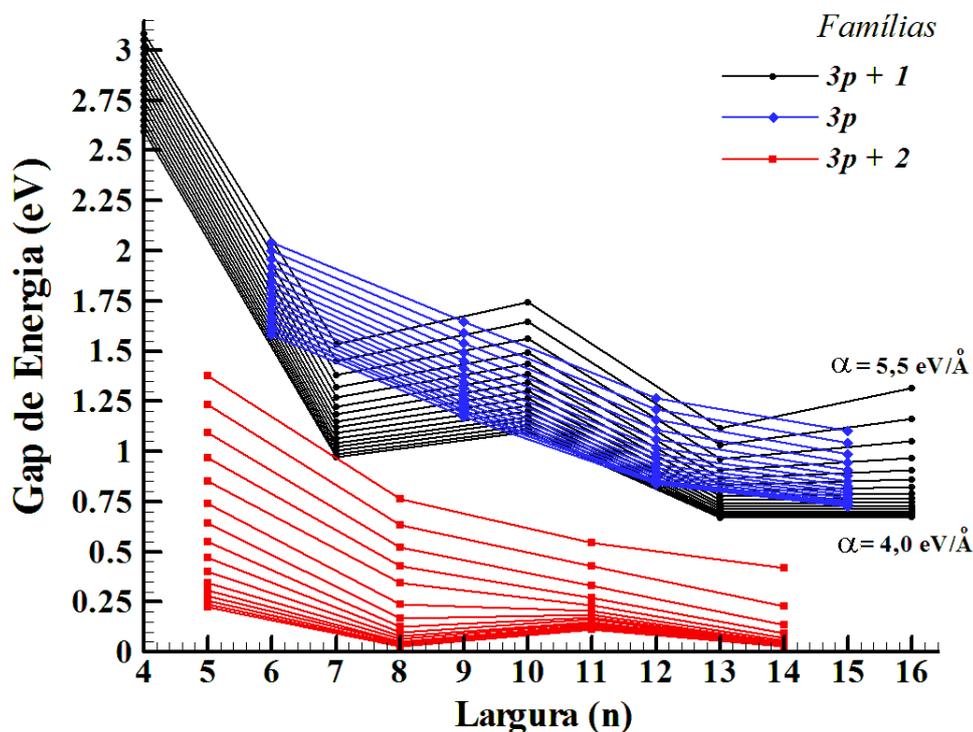


Figura 4.1: Variação do *gap* de energia em função da largura das nanofitas. As três famílias estão representadas por diferentes cores

A figura 4.1 mostra os valores dos *gaps* de energia das AGNRs em função de sua largura para diferentes valores da constante de acoplamento elétron-rede. As três famílias estão representadas por cores diferentes:  $3p + 1$  em preto,  $3p$  em azul e  $3p + 2$  em vermelho. A figura mostra claramente a forte dependência do valor do *gap* com a largura das AGNRs. O valor da constante de acoplamento está variando de baixo para cima, do menor ( $\alpha = 4,0 \text{ eV/\AA}$ ) para o maior valor ( $\alpha = 5,5 \text{ eV/\AA}$ ). A variação do *gap* em função da largura da família  $3p$  (azul) está em concordância com a expressão 4.1; essa família sempre apresenta um decréscimo do *gap* com o aumento da largura da nanofita, apesar de a diminuição se dar em menor taxa à medida que a largura aumenta. Porém, para a família  $3p+1$  (preto) houve um comportamento inesperado: o valor do *gap* não diminui progressivamente,

ocorrendo uma oscilação deste particularmente para a 10-AGNR. Um aumento no valor do  $gap$  dessa nanofita foi verificado quando comparamos com a 7-AGNR, mas ocorre um decréscimo significativo em relação à 13-AGNR. Ainda, dependendo do valor da constante de acoplamento, o  $gap$  volta a aumentar ou se mantém com valores semelhantes ao de 13-AGNR. Os resultados das duas famílias descritas foram resgatados na última,  $3p+2$ . Para altos valores do acoplamento elétron-rede (acima de  $5,0 \text{ eV}/\text{Å}$ ) o decréscimo do  $gap$  obedeceu a relação hiperbólica. Por outro lado, para baixos valores ( $4,0$  a  $5,0 \text{ eV}/\text{Å}$ ) ocorre um resultado semelhante a família  $3p+1$ . Houve um aumento no valor do  $gap$  especificamente na nanofita 11-AGNR quando comparada a 8-AGNR, que em seguida volta a apresentar diminuição para a 14-AGNR. Baixos valores dos  $gaps$  para essa família eram esperados, pois elas são consideradas quase-metálicas, mas o aumento na 11-AGNR foi inesperado, a semelhança do ocorrido com a 10-AGNR.

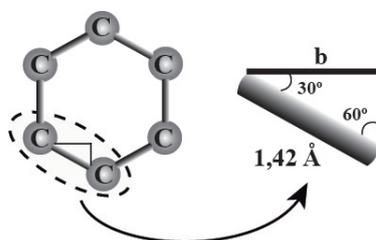


Figura 4.2: Esquema ilustrativo da projeção da ligação C—C na horizontal.

Para melhor visualizar o comportamento dos  $gaps$ , fizemos o *fitting* dos dados, e como no trabalho de Yang *et al.* [19], também utilizamos uma expressão hiperbólica:

$$E_g = \frac{a}{(n - 1) * b + \delta'}, \quad (4.2)$$

na qual  $E_g$  é a energia do  $gap$  em eV,  $\delta'$  e  $a$  são parâmetros para ajuste da curva - o primeiro com unidade de Å e o segundo em  $\text{eV}\text{Å}$  -,  $n$  é a largura da nanofita e o valor  $b$  é a projeção da ligação C — C na horizontal (figura 4.2), dada também em

Å. Assim, o *fitting* foi ajustado para o valor do *gap* em função da largura da nanofita em Å. O gráfico mostra a largura como função de  $n$  para melhor comparação com os demais resultados. A figura 4.3 mostra os  *fittings* dos dados das família  $3p$  e  $3p+2$ .

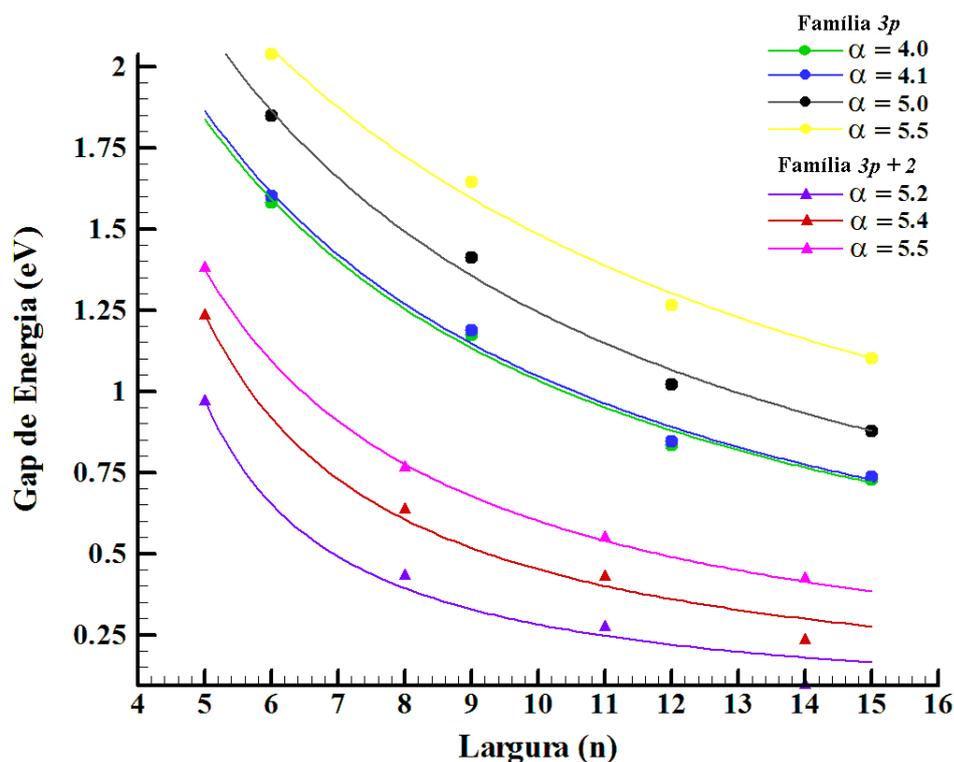


Figura 4.3: *Fitting* da variação do *gap* de energia com a largura das AGNRs. A família  $3p$  está representada por círculos, enquanto a família  $3p+2$  por triângulos.

A primeira representada por círculos e a segunda por triângulos. Para a família  $3p$  escolhemos quatro valores de  $\alpha$  para comparação, a saber  $\alpha = 4,0$ ;  $4,1$ ;  $5,0$  e  $5,5$  eV/Å. Já para a família  $3p+2$  escolhemos três valores de  $\alpha$  acima de  $5,0$  eV/Å, pois é a faixa onde há um comportamento quase hiperbólico; são eles  $\alpha = 5,2$ ;  $5,4$  e  $5,5$  eV/Å. Os resultados do *fitting* são mostrados na tabela 4.1.

Quanto à mudança no valor da constante de acoplamento, notou-se que esta exerce grande influência no *gap* das nanofitas. A figura 4.1 mostra que, para todas as famílias, quanto maior o valor da constante de acoplamento maior valor

Família $3p$	$a$ (eV.Å)	$\delta'$ (Å)	Família $3p+2$	$a$ (eVÅ)	$\delta$ (Å)
$\alpha = 4,0$	14,50	2,96	$\alpha = 5,2$	2,43	-2,40
$\alpha = 4,1$	14,66	2,94	$\alpha = 5,4$	4,37	-1,38
$\alpha = 5,0$	18,37	3,71	$\alpha = 5,5$	6,55	-0,15
$\alpha = 5,5$	26,23	6,62			

Tabela 4.1: *Fitting* da variação do *gap* de energia com a largura das AGNRs.

do *gap* associado. Esse resultado é justificado pelo fato da constante acoplar mais fortemente a parte eletrônica à rede, remetendo a um caráter menos metálico das estruturas. Desta forma, para uma nanofita de mesma largura teremos diferentes valores de *gap*. As famílias  $3p$  e  $3p + 1$  apresentaram o mesmo padrão de curvatura para todos os valores de  $\alpha$  utilizados. Logo, o valor da constante de acoplamento não exerce influência no comportamento da variação do *gap*, apenas modifica o seu valor. Somente para a 16-AGNR houve uma pequena mudança no comportamento do *gap* na família  $3p+1$ : um sutil aumento ocorreu nessa nanofita quando comparada a 13-AGNR para valores de  $\alpha$  acima de 5,0 eV/Å. Somente para a família  $3p + 2$  (vermelho) quando utilizamos baixos valores de  $\alpha$  (4,0 a 4,5 eV/Å) observamos que o *gap* sofreu pouca alteração, com valores muito próximos. Em compensação, para altos valores de  $\alpha$  essa foi a família que mais sofreu alteração no *gap* de energia. Para a 5-AGNR, por exemplo, o *gap* saltou de um valor de 0,22 para 1,37 eV, para  $\alpha$  de 4,0 e 5,5 eV/Å, respectivamente.

A seguir, para melhor visualização dos resultados apresentados, temos a figura 4, a qual mostra a variação do *gap* de energia das nanofitas em função do valor da constante de acoplamento elétron-rede. Nessa figura é fácil verificar que as famílias  $3p + 1$  e  $3p$  sofrem pequena variação em seu *gap* até o valor de  $\alpha = 4,8$  eV/Å. A partir deste valor ocorre um gradual e significativo aumento do *gap*

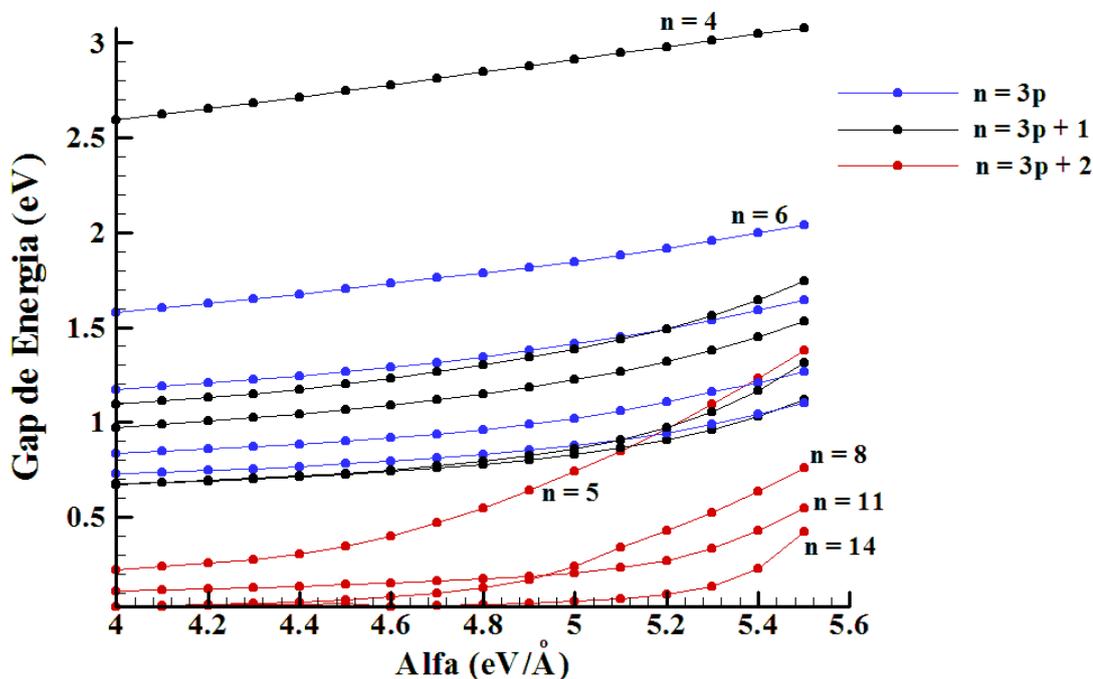


Figura 4.4: Valor do *gap* de energia em função da constante de acoplamento elétron-rede,  $\alpha$ .

com um pequeno aumento de  $\alpha$ . Note que todas as nanofitas sofrem o aumento de *gap* da mesma forma, apresentando, assim, um mesmo comportamento para o aumento de  $\alpha$ . As nanofitas 4-AGNR e 6-AGNR, como é possível ver na figura 4.1, são as que apresentam maiores *gaps* e são também as que sofrem um aumento quase linear em função do aumento de  $\alpha$ . O fato de apresentarem os maiores valores de *gap* é justificado por se tratarem das menores nanofitas de cada família,  $3p+1$  e  $3p$ , respectivamente. Já a família  $3p+2$  está sujeita a uma mudança de *gap* de forma mais intensa que as outras duas. A partir de  $\alpha = 4,4 \text{ eV/\AA}$  ocorrem variações significativas do *gap* de energia para todas as nanofitas dessa família. Essa também é a única família onde ocorre um cruzamento das curvas de *gap* para as 8-AGNR e 11-AGNR, o que nos permite concluir que abaixo de  $\alpha$  igual a  $4,9 \text{ eV/\AA}$ , a 11-AGNR possui maior *gap*, apesar de ser mais larga que a 8-AGNR, e também é a única que

apresenta grande variação nos valores dos *gaps* de cada nanofita. Assim, podemos concluir que o melhor valor de  $\alpha$  para representar o sistema dependerá do valor experimental do *gap* de energia de cada nanofita, como ainda não é possível medir esse valor não podemos afirmar a melhor opção de  $\alpha$ .

## Capítulo 5

# Dinâmica de Carga

Neste capítulo apresentamos os resultados da dinâmica de transporte de carga nas nanofitas *armchair* de grafeno. Para tanto, submetemos as nanofitas a um campo elétrico externo e modificamos o valor do acoplamento elétron-rede ( $\alpha = 4,0$  a  $5,5$  eV/Å). Com o intuito de determinar o comportamento geral das nanofitas, foram realizadas simulações para várias larguras. Dessa forma, pode-se investigar o comportamento da dinâmica de carga em nanofitas de todas as três famílias.

### 5.1 Dinâmica de Transporte de Carga em AGNRs

O sistema utilizado no estudo da dinâmica de transporte de carga consiste nas AGNRs de larguras  $n = 4$  a  $15$ . Um elétron  $\pi$  foi retirado do sistema e as nanofitas foram submetidas a um campo elétrico de intensidade  $0,65$  mV/Å. Nesta primeira parte dos resultados, para efeito de comparação, utilizamos as simulações com  $\alpha = 5,0$  eV/Å. Em seguida, retiramos dois elétrons  $\pi$  da 8-AGNR, para a realização da simulação com diferentes números de portadores de carga. Por fim faremos uma comparação no comportamento do transporte de carga de uma mesma nanofita para 4 valores de  $\alpha$ . O objetivo dessas simulações é investigar o mecanismo

de transporte de carga em nanofitas de grafeno. Especificamente, estudaremos a evolução temporal da densidade de carga na cadeia.

A figura 5.1 mostra o resultado da dinâmica na nanofita *armchair* 4 com um elétron  $\pi$  a menos. A figura é composta por várias “fotografias” (representadas pelas tiras) da nanofita em diferentes momentos espaçados de 4 fs. No presente trabalho, consideramos 80 fs como o tempo total de simulação. A densidade de carga se manifesta na figura com o auxílio da escala de cores adjacente, apresentada em unidades da carga fundamental  $e$ . Assim, as cores frias correspondem a uma baixa densidade de carga, e as cores quentes, a uma alta densidade. Esse padrão foi utilizado em todas as simulações de dinâmica deste trabalho. Na primeira tira

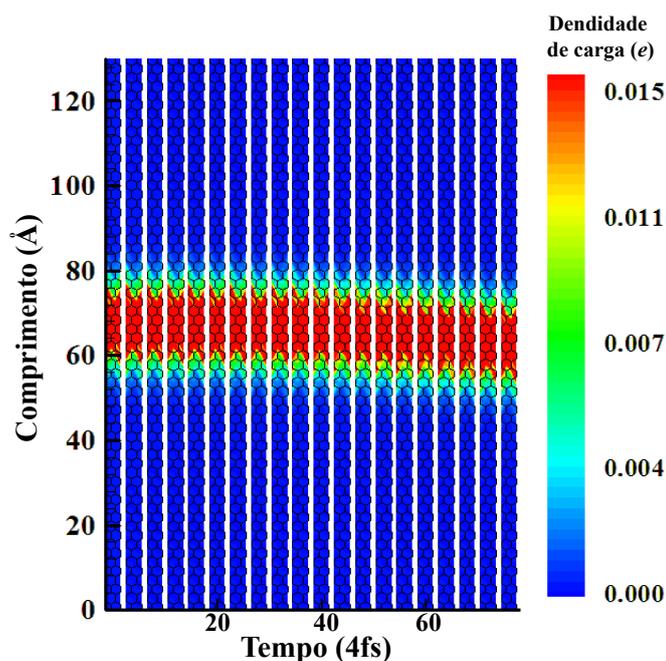


Figura 5.1: Evolução temporal da quase-partícula na nanofita *armchair* 4 com  $\alpha = 5,0$  eV/Å.

percebe-se a presença de um estado de densidade de carga localizado, oriundo do excesso de carga. É interessante notar que, à medida que o tempo transcorre (da esquerda para à direita na figura) notamos que a densidade de carga apresenta um movimento coletivo na direção do campo aplicado. Esse fato pode ser confirmado

através da análise da variação, ainda que pequena, da posição vertical do centro de carga. Durante todo o tempo da simulação percebe-se que a carga concentra-se em cerca de aproximadamente  $15 \text{ \AA}$  no meio da nanofita, remetendo a um alto grau de localização. Este fato já era esperado, devido aos resultados obtidos com a carga estática na figura 3.2(a). Durante a evolução temporal, com a aplicação do campo elétrico nota-se uma pequena mobilidade da carga no sentido do campo aplicado, causando um movimento de cerca de  $4 \text{ \AA}$  do centro de carga. Devido a esse comportamento coletivo e ao alto grau de localização da carga no sistema, podemos considerar um comportamento de quase-partícula para o portador de carga [37].

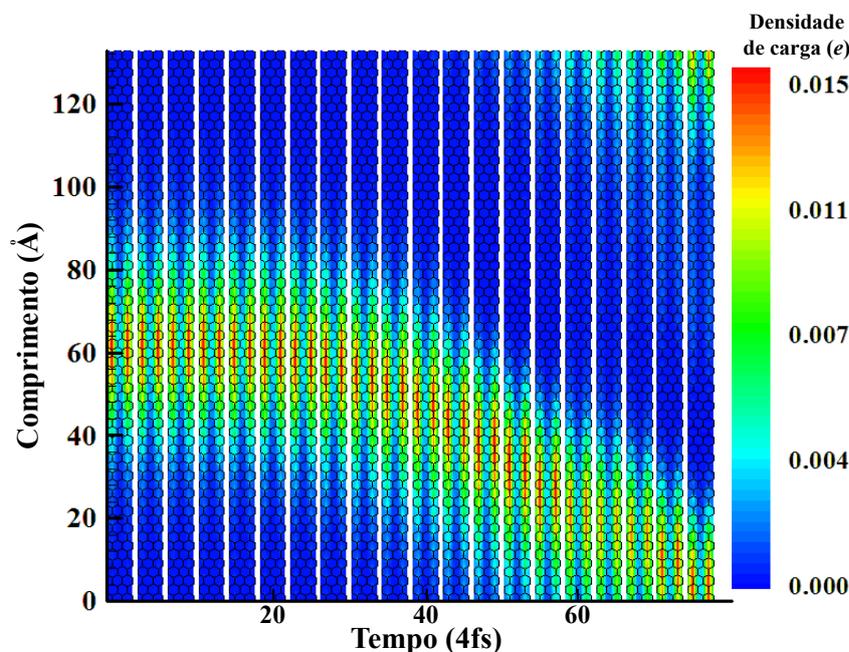


Figura 5.2: Evolução temporal da quase-partícula na nanofita *armchair* 6 com  $\alpha = 5,0 \text{ eV/\AA}$ .

Na figura 5.2 é mostrado o resultado da simulação na nanofita *armchair* 6. Diferentemente do que ocorre na 4-AGNR, a carga se apresenta distribuída por mais sítios — por volta de  $40 \text{ \AA}$  — o que está de acordo com o resultado apresentado no capítulo 4, ou seja, quanto mais larga é a nanofita mais delocalizada estará a carga. Quanto à dinâmica, o campo elétrico aplicado gera uma mobilidade maior da

---

quase-partícula quando comparada com a 4-AGNR, o que também é condizente com a maior delocalização da carga. Neste caso, é nítida uma certa demora na resposta do movimento de carga à aplicação do campo elétrico. Isso se dá devido ao fato de o campo ter sido aplicado adiabaticamente, com o objetivo de atenuar efeitos espúrios que uma súbita aplicação de campo gera sobre a resposta do sistema. É importante ressaltar que esse procedimento foi adotado em todas as simulações, por mais que seja difícil de se notar no caso da figura 5.1, devido à baixa mobilidade apresentada pelo sistema. Voltando à figura 5.2, após um transiente de aproximadamente 30 fs, observa-se uma resposta significativa ao campo. Essa resposta se dá de uma maneira abrupta fazendo com que a quase-partícula sofra uma grande aceleração e depois mantenha velocidade quase constante. Uma característica importante a ser ressaltada é que, a despeito da alta intensidade do campo aplicado, o comportamento de quase-partícula é mantido. A exemplo do que se observou na figura 5.1, a figura 5.2 apresenta localização de carga que responde coletivamente ao campo aplicado. A dinâmica apresentada na figura 5.2 é de fato idêntica à de uma partícula carregada sob a ação de um campo elétrico. Deste modo, a associação com uma quase-partícula é natural. O mecanismo de transporte de carga obtido para a quase-partícula está em boa concordância qualitativa com evidências experimentais recentes [40].

A figura 5.3 representa a simulação para a 8-AGNR. É digno de nota que, para este caso não foi possível observar a criação de quase-partículas para o valor de  $\alpha = 5,0 \text{ eV/\AA}$ ; assim a simulação mostrada é para  $\alpha = 5,2 \text{ eV/\AA}$ . Ressaltamos que o fato de a criação se dar para maiores valores de  $\alpha$  é completamente condizente com o mecanismo que ora traçamos de transporte mediado por quase-partículas, uma vez que tais estruturas são decorrência direta da interação de orbitais eletrônicos com os modos normais da rede. Neste caso, a delocalização da carga se apresenta por quase metade da nanofita, espalhando-se por aproximadamente  $60 \text{ \AA}$ . A resposta ao campo elétrico no início da simulação ocorre de maneira semelhante a da 6-AGNR:

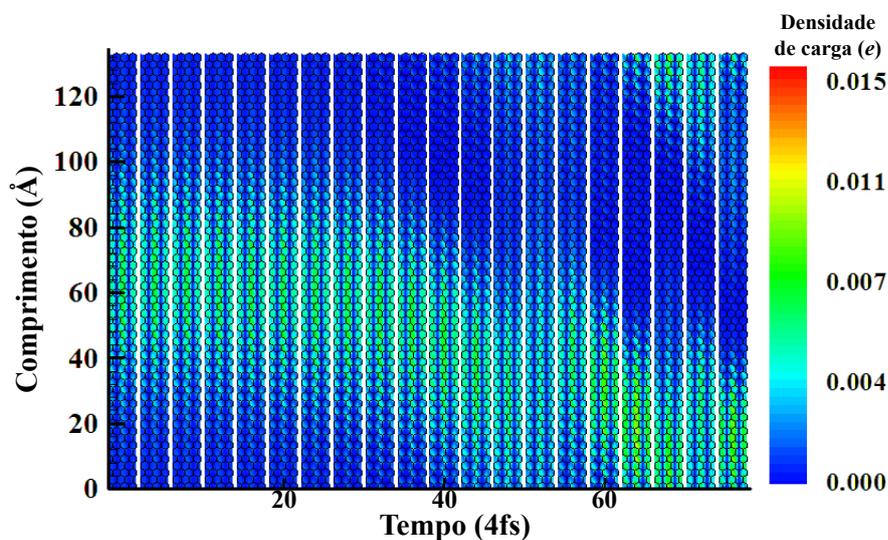


Figura 5.3: Evolução temporal da quase-partícula na nanofita *armchair* 8 com  $\alpha = 5,2$  eV/Å.

a partir do instante em que a quase-partícula entra em movimento a velocidade cresce de forma gradual até 52 fs. Uma característica interessante dessa figura, é a presença do padrão de concentração de carga em linhas *armchair* ao longo do comprimento da nanofita. Pode-se perceber a presença de regiões preferenciais de acúmulo de carga em linhas ao longo de sua largura o que, mesmo na situação de aplicação de um campo intenso, mantém as características essenciais da distribuição estática discutida na figura 3.5.

A nanofita 10-AGNR (fig.5.4) comporta-se de forma bem similar à 6-AGNR. A carga inicialmente está delocalizada por aproximadamente 50 Å. Das nanofitas apresentadas até agora, foi nesta que a quase-partícula apresentou maior mobilidade. Isso pode ser notado devido ao fato que no mesmo intervalo de tempo, a quase-partícula percorreu todo o comprimento da nanofita. Da mesma maneira que na figura 5.3 pode-se observar que o padrão de distribuição de carga sobre a nanofita se mantém similar.

Por fim apresentamos o comportamento da 15-AGNR (figura 5.5). É nítida a maior velocidade da quase-partícula nesse caso. Devido à condição de contorno

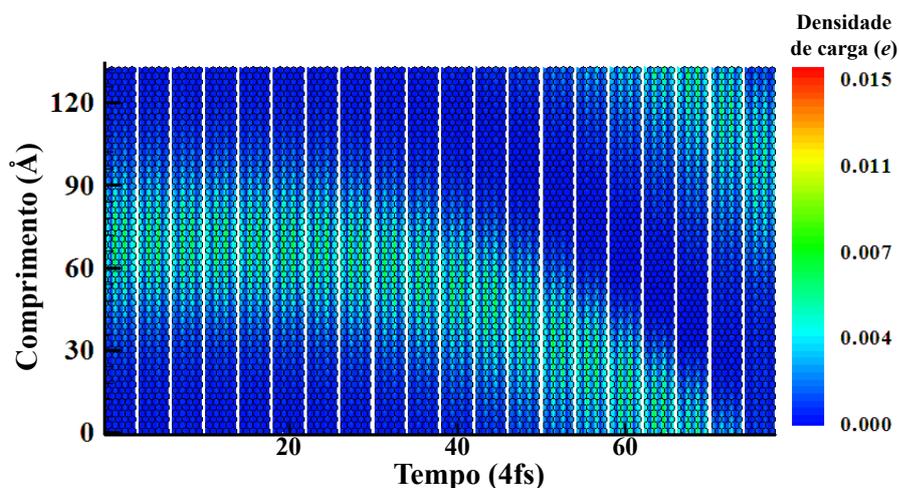


Figura 5.4: Evolução temporal da quase-partícula na nanofita *armchair* 10 com  $\alpha = 5.0$  eV/Å.

periódico a quase-partícula percorre toda a extensão da nanofita duas vezes, esse fato é percebido nos limites inferior e superior da nanofita, onde a quase-partícula chega a parte inferior e reaparece na parte superior. Assim, a distância percorrida pela quase-partícula durante a evolução temporal é quase duas vezes o comprimento da nanofita. Resultado esperado por ser esta a mais larga nanofita das simulações. A delocalização da carga na 15-AGNR é claramente maior que nas anteriores, ocorrendo por quase toda a nanofita. É semelhante ao ocorrido nas outras nanofitas, o padrão de distribuição da carga não se altera durante a evolução temporal.

Os resultados da dinâmica de carga nas nanofitas de largura 11 até 14 seguem o mesmo padrão dos resultados mostrados até agora, ou seja, com o aumento da largura da nanofita há também um aumento na mobilidade da quase-partícula e o padrão de distribuição de carga não se altera no decorrer do tempo. Por tal motivo seus gráficos não serão mostrados.

Todas as simulações apresentadas até o momento foram oriundas de uma fotoionização de um único elétron. É importante investigar como o comportamento coletivo e o modelo de condução de quase-partículas responde a retirada de dois elétrons do sistema. Nesse sentido, apresentamos, na figura 5.6, o resultado refe-

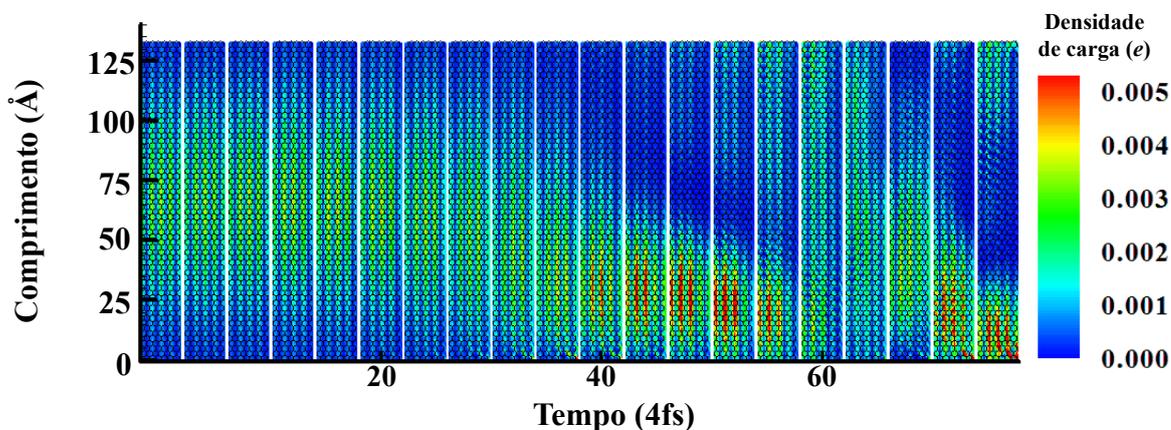


Figura 5.5: Evolução temporal da quase-partícula na nanofita *armchair* 15 com  $\alpha = 5.0$  eV/Å.

rente à dupla ionização de elétrons  $\pi$  na 8-AGNR. É possível observar claramente os acúmulos de carga em dois centros distintos, remetendo a diferentes estruturas. A resposta ao campo aplicado denota, de forma semelhante ao observado nos demais casos, o comportamento coletivo das estruturas. Dessa forma, podemos caracterizar as excitações responsáveis pelo transporte de carga, mais uma vez, como quase-partículas. Durante a evolução temporal as estruturas se mantêm íntegras e respondem ao campo elétrico exatamente da mesma forma.

Os resultados mostram que para a maioria dos sistemas, um estado localizado está presente, ainda que haja casos onde a densidade de carga está delocalizada pela nanofita. Este estado localizado se comporta como uma quase-partícula e é o responsável pelo transporte de carga em nanofitas *armchair* de grafeno. Percebemos que tal comportamento coletivo é resgatado mesmo sob aplicação de campos elétricos intensos implicando na estabilidade da quase-partícula, e que um comportamento semelhante é obtido quando múltiplas excitações geram mais de uma quase-partícula. Os resultados indicam, ainda, que a mobilidade do portador de carga cresce de forma significativa com o aumento da largura da nanofita.

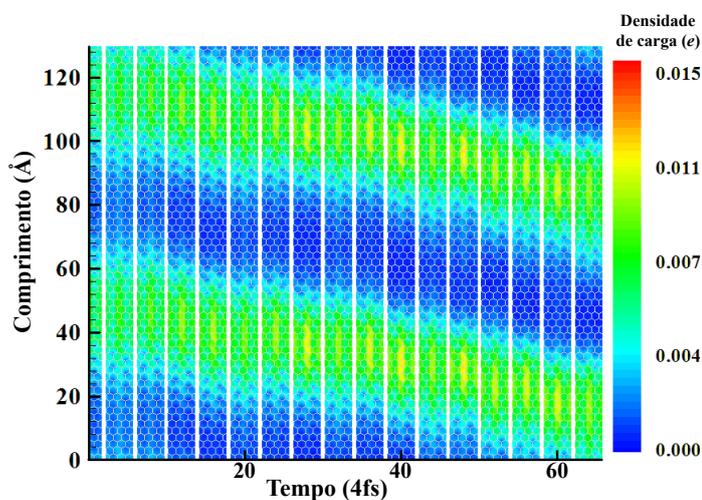


Figura 5.6: Evolução temporal de duas quase-partículas na nanofita *armchair* 8. Nessa simulação foram retirados dois elétrons  $\pi$  do sistema.

## 5.2 Evolução temporal com variação da constante elétron-rede

Nesta seção estudamos a influência da variação da constante elétron-rede na dinâmica de carga para diversas larguras de nanofitas. Devido à grande quantidade de simulações, vamos apresentar os gráficos de evolução temporal de carga para quatro nanofitas: 4-AGNR, 6-AGNR, 8-AGNR e 10-AGNR, de forma que possamos ter nanofitas representantes das três famílias ( $3p$ ,  $3p+1$  e  $3p+2$ ) e assim investigar seus comportamentos.

A figura 5.7 mostra a dinâmica de carga na 4-AGNR para quatro valores da constante elétron-rede, a saber  $\alpha = 3,5 ; 4,0 ; 4,5$  e  $5,0$  eV/Å. Duas propriedades dos sistemas são nítidas nessas simulações: a primeira refere-se ao fato de que a densidade de carga fica cada vez mais localizada com o aumento de  $\alpha$ ; a segunda diz respeito à diminuição da velocidade da quase-partícula com o aumento no valor da constante de acoplamento elétron-rede. Naturalmente, essas duas propriedades

possuem estrita vinculação, na medida que é sabido que portadores de carga mais delocalizados possuem maior mobilidade. Para a densidade de carga percebe-se que com  $\alpha = 3,5 \text{ eV/\AA}$  uma delocalização de aproximadamente  $35 \text{ \AA}$  é observada. Já

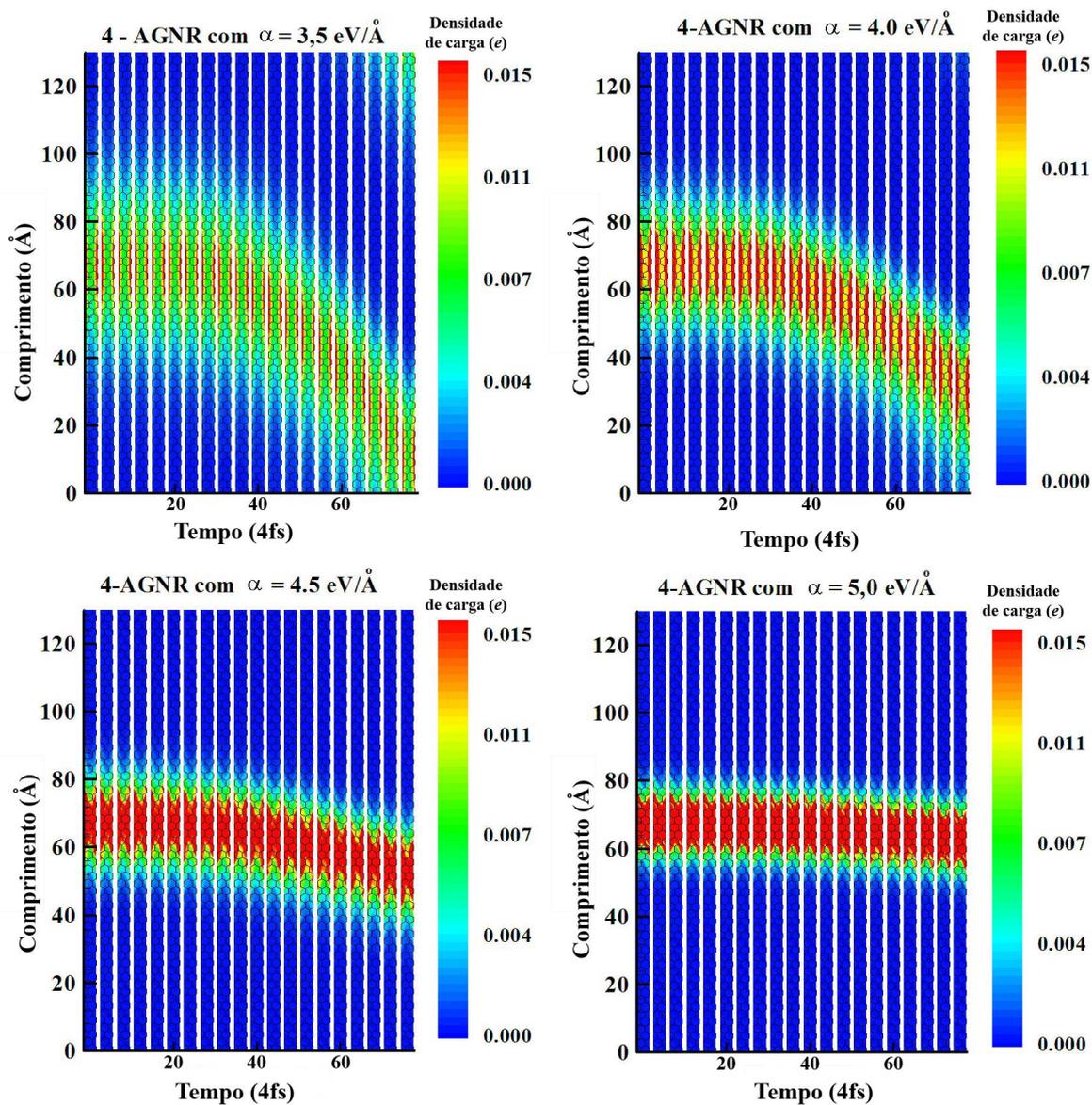


Figura 5.7: Dinâmica de carga em nanofitas *armchair* 4 com quatro valores distintos da constante elétron-rede.

para  $\alpha = 4,0 \text{ eV/\AA}$  a delocalização diminui para  $30 \text{ \AA}$ . Uma significativa localização da densidade de carga ocorre logo em seguida, quando utilizamos  $\alpha = 4,5 \text{ eV/\AA}$ . Nesse caso, pode-se notar que a carga se distribui por menos de  $20 \text{ \AA}$ . Finalmente, com um  $\alpha$  de  $5,0 \text{ eV/\AA}$ , a carga fica extremamente localizada e distribuída por cerca de  $12 \text{ \AA}$ . A crescente localização de carga também pode ser observada no padrão de cores. É nítido o aumento na intensidade das cores quentes, o que implica em uma maior concentração de carga. Esse padrão de crescente localização com o aumento do acoplamento elétron-rede é completamente consistente com o caráter metálico que o sistema adquire no limite  $\alpha \rightarrow 0$ . De fato, mostramos no capítulo 4 que o *gap* das nanofitas possui dependência inversa com o valor do acoplamento elétron-rede. É sabido que, em metais, os portadores de carga distribuem-se como um gás de elétrons (gás de Fermi), associando-se, portanto, a esse modelo de condução uma grande delocalização dos portadores. Assim sendo, o padrão de maior delocalização com menores acoplamentos elétron-rede era realmente esperado. Quanto ao comportamento da velocidade da quase-partícula, podemos explicar seu decréscimo pela maior interação entre a rede e a quase-partícula com o aumento do acoplamento elétron-rede. Como dito, em nosso modelo, quanto maior o valor do  $\alpha$  maior será a interação dos elétrons  $\pi$  com a rede. A figura 5.7 mostra que a intensa resposta ao campo elétrico percebido na primeira simulação ( $\alpha=3,5 \text{ eV/\AA}$ ), é negativamente afetada quando  $\alpha$  aumenta em apenas  $0,5 \text{ eV/\AA}$ . Com um novo aumento da constante elétron-rede ( $\alpha = 4,5 \text{ eV/\AA}$ ) é perceptível uma grande mudança na velocidade da quase-partícula, nos mesmos moldes do que ocorreu com a delocalização da carga. Observa-se, nesse caso, um decréscimo de aproximadamente 50% na velocidade quando comparada ao caso anterior. Para um valor de  $\alpha$  de  $5,0 \text{ eV/\AA}$  quase não há mobilidade da quase-partícula. Resultado semelhante ao da 4-AGNR ocorreu na 6-AGNR, mas de forma mais perceptível. A delocalização da densidade de carga diminui significativamente com o aumento de  $\alpha$ . A figura 5.8 mostra a 6-

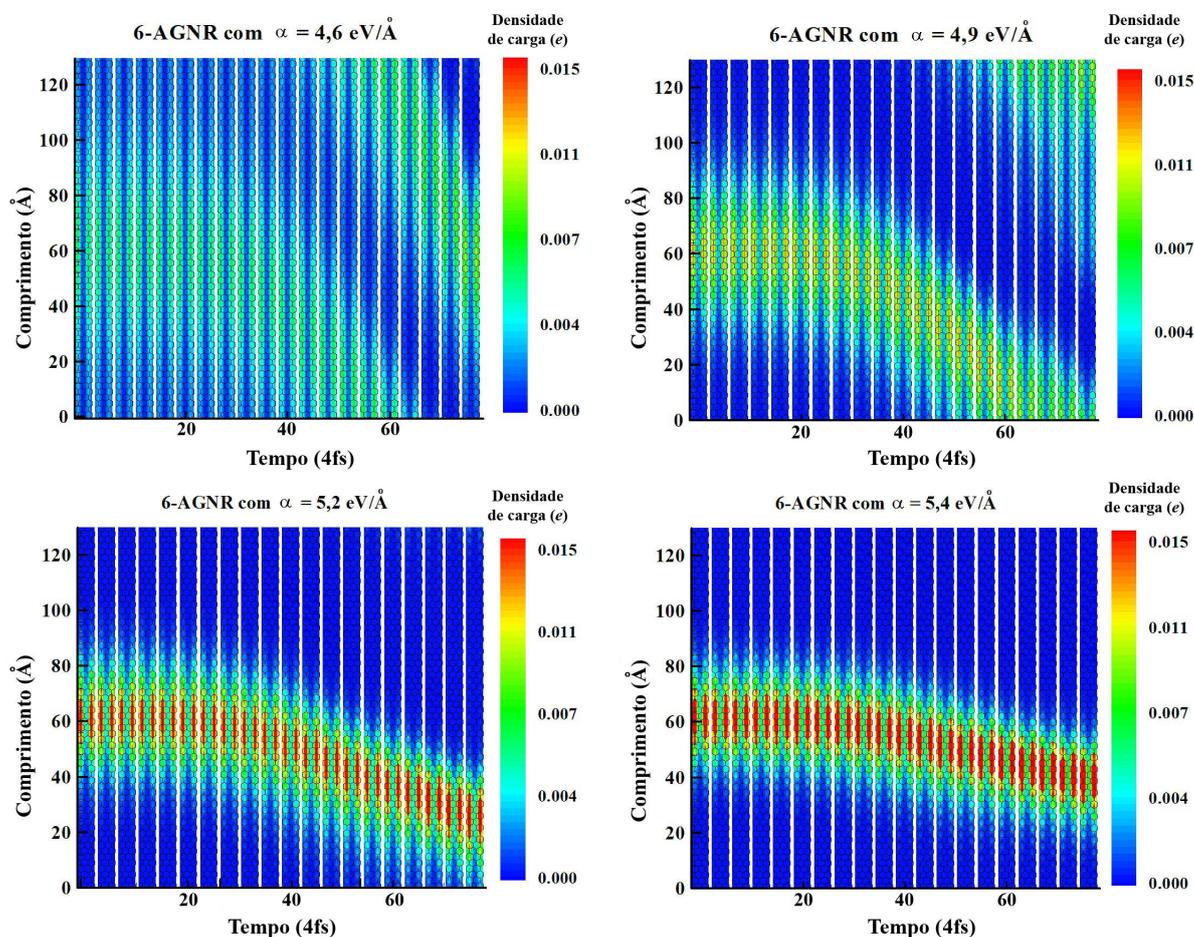


Figura 5.8: Dinâmica de carga em 6-AGNR com quatro valores distintos da constante elétron-rede.

AGNR para quatro valores de  $\alpha$ , a saber  $\alpha = 4,6$ ;  $4,9$ ;  $5,2$  e  $5,4 \text{ eV/\AA}$ . Para  $\alpha = 4,6 \text{ eV/\AA}$  a carga está delocalizada por quase toda a nanofita e, à medida que aumentamos o valor da constante de acoplamento de  $4,6$  para  $4,9$  a delocalização diminui. Observa-se nesse caso, uma diminuição gradativa da delocalização conforme sugerem os gráficos com  $\alpha = 4,7$  e  $4,8 \text{ eV/\AA}$  (omitidos aqui em favor da concisão). Para  $\alpha$  igual a  $5,2$  a densidade de carga que estava delocalizada por quase toda a nanofita agora se encontra localizada em apenas  $40\text{\AA}$  e no último caso essa delocalização se

estende por cerca de  $30\text{\AA}$ . Semelhante também à 4-AGNR, a concentração de carga na 6-AGNR vem acompanhada do aumento na intensidade das cores quentes, neste caso o aparecimento da cor laranja é nítido nas duas últimas simulações.

A velocidade da quase-partícula na 6-AGNR é fortemente alterada quando comparamos as simulações com  $\alpha = 4,6$  e com  $4,9\text{ eV/\AA}$  na figura 5.8. Na primeira pode-se notar — devido a condição de contorno periódico — que a quase-partícula percorre toda a extensão da nanofita devido a sua grande velocidade. Já na segunda, observa-se que a quase-partícula, apesar de atingir a extremidade da nanofita, não foi capaz de retornar à posição inicial dentro dos 80 fs da simulação. Aumentando

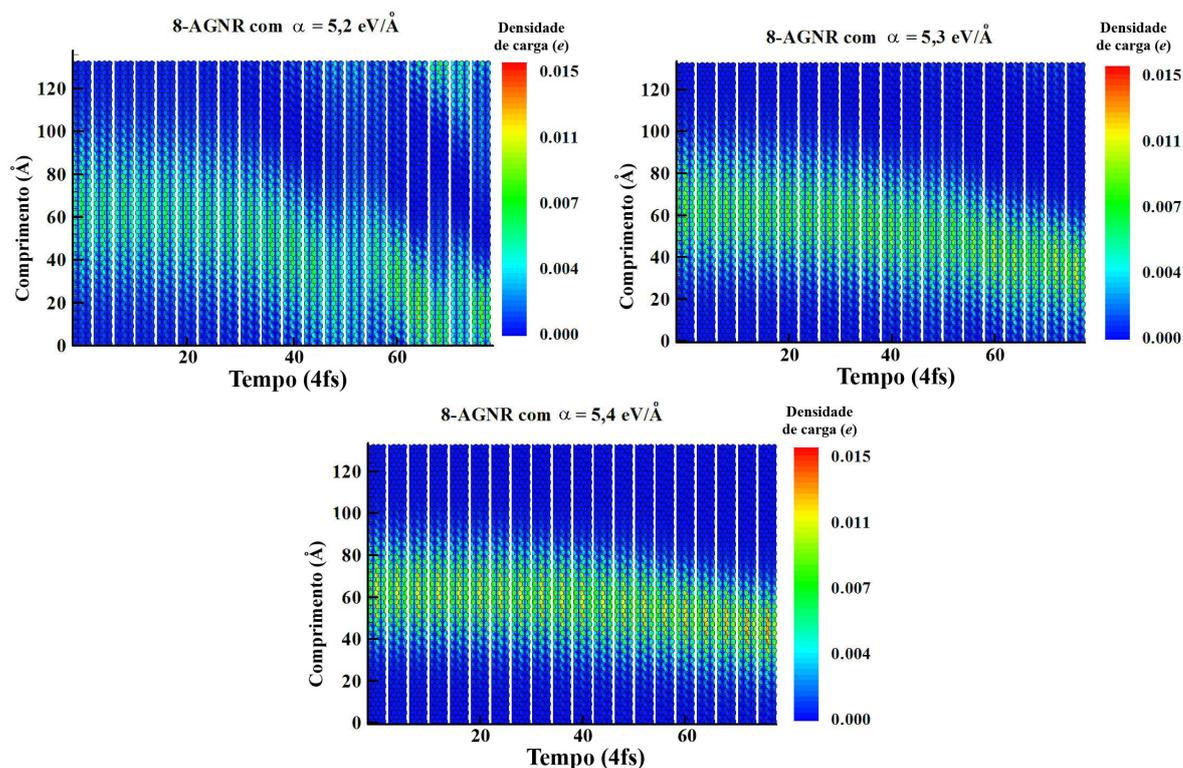


Figura 5.9: Dinâmica de carga na 8-AGNR com três valores da constante de acoplamento elétron-rede.

ainda mais o valor de  $\alpha$  ( $5,2\text{ eV/\AA}$ ) pode-se observar a significativa diminuição

da velocidade da quase-partícula pela nanofita. Por fim, para novo incremento da constante de acoplamento elétron-rede, a velocidade torna-se muito pequena. Mais uma vez, acompanhando a diminuição da velocidade da quase-partícula, observa-se um aumento da localização da carga. Desta forma, podemos afirmar que essa nanofita é muito mais sensível ao efeito da variação do acoplamento elétron-rede do que a 4-AGNR, tanto no que diz respeito à delocalização da densidade de carga quanto à velocidade da quase-partícula.

Na 8-AGNR o padrão de diminuição da delocalização da carga com o aumento de  $\alpha$  se mantém. Com  $\alpha = 5,2$  eV/Å a carga encontra-se delocalizada ao longo de cerca de metade da nanofita. É visível que a distribuição da carga diminui paulatinamente com o aumento da constante de acoplamento e, simultaneamente, uma menor velocidade é apresentada. Por fim, a quase-partícula tem pouca mobilidade e pouca delocalização de carga na simulação com  $\alpha = 5,4$  eV/Å, fato que corresponde à mesma tendência das demais simulações.

Para a última comparação temos a figura 5.10, a qual mostra a evolução temporal para a nanofita *armchair* 10 para 4 valores da constante de acoplamento. É de fácil visualização a grande diminuição na delocalização da carga quando do aumento no valor de  $\alpha$ . Para  $\alpha = 4,9$  eV/Å, temos uma delocalização por 33 sítios ou 60 Å. Com um pequeno aumento no valor de  $\alpha$  (5,1 eV/Å) a delocalização passa a se estender por, somente, 21 sítios ou 40 Å. Adicionais incrementos no acoplamento elétron-rede acarretam um decréscimo de delocalização pela metade para  $\alpha = 5,3$  e, novamente pela metade para 5,5 eV/Å (aproximadamente). Como nas outras simulações, o aparecimento de cores quentes para o último caso remete a esse resultado. Quanto à mobilidade da quase-partícula existe uma apreciável diferença entre o caso inicial e o final ( $\alpha = 4,9$  e 5,5 eV/Å, respectivamente). No primeiro uma grande velocidade é verificada e à medida que o acoplamento aumenta atinge-se uma mobilidade praticamente desprezível.

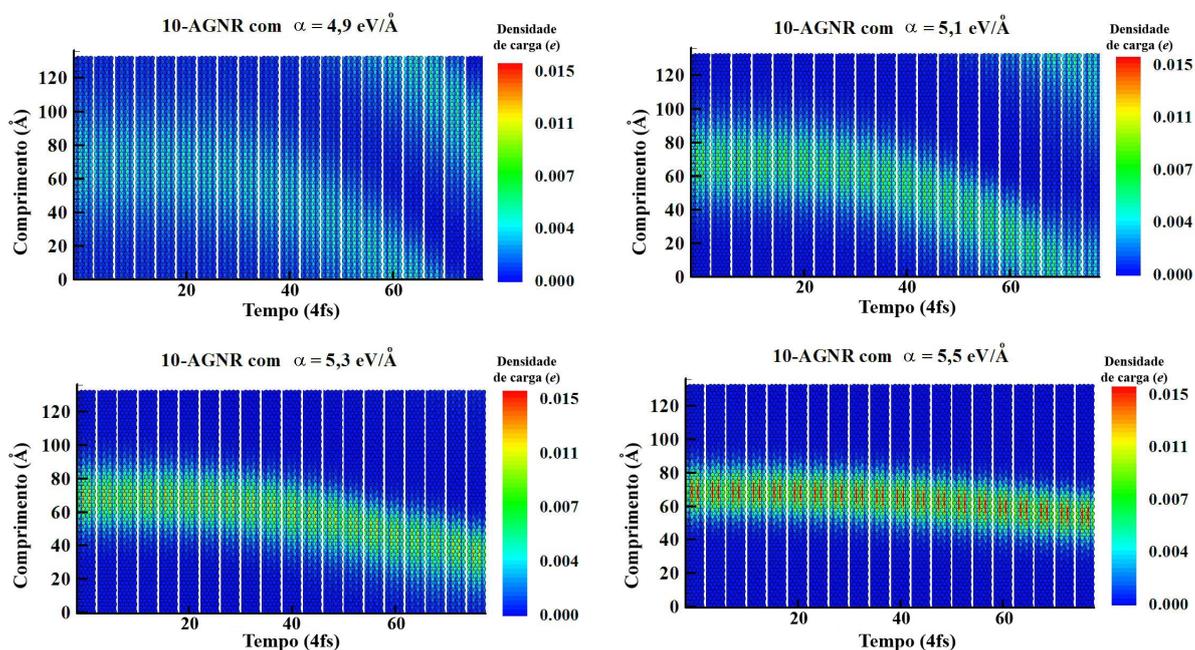


Figura 5.10: Dinâmica de carga em nanofitas *armchair* 10 com quatro valores de  $\alpha$ .

Assim, nota-se que, independente da família da nanofita analisada, o comportamento da quase-partícula é essencialmente o mesmo. A menos de variáveis graus de sensibilidade quanto à variação de  $\alpha$ , em geral a delocalização da carga diminui com o aumento do acoplamento elétron-rede. Simultaneamente, observa-se uma diminuição significativa da velocidade da quase-partícula até praticamente não haver mobilidade desse portador. O mesmo comportamento ocorreu para outras nanofitas em resultados não apresentados aqui. Esse comportamento era esperado uma vez que quanto maior o acoplamento entre a rede e os elétrons mais fortemente a carga se liga à distorções da rede.

Uma vez que mostramos que velocidade e delocalização estão intimamente relacionados, uma boa forma de representar nossos resultados é apresentar a figura 5.11, que resume a dependência da velocidade do centro de carga da quase-partícula

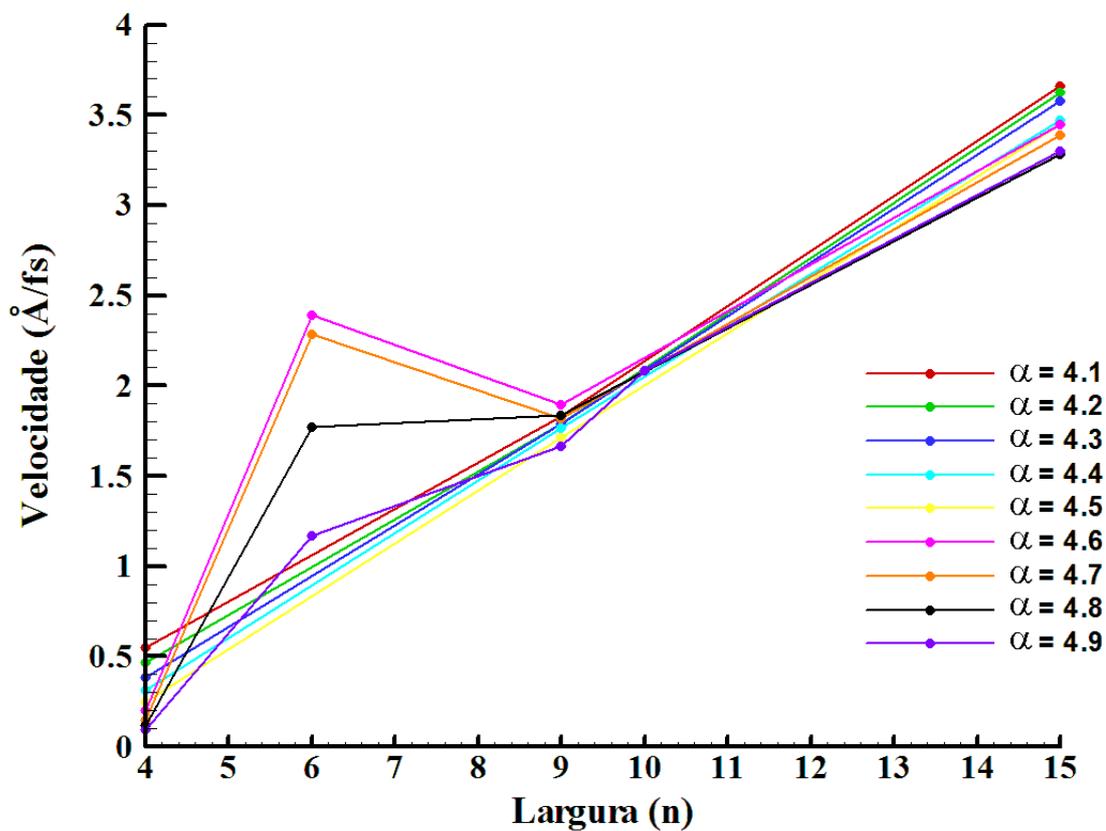


Figura 5.11: Velocidade das quase-partículas em função da constante elétron-rede para diversas larguras de nanofita *armchair* de grafeno.

em diferentes nanofitas como função de  $\alpha$ . Com efeito, essa figura possibilita que observemos adequadamente tanto os resultados referentes às larguras, quanto a diferentes valores de acoplamento elétron-rede.

## Capítulo 6

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos propriedades eletrônicas e de transporte de carga em nanofitas *armchair* de grafeno (AGNR). A fim de alcançar um entendimento tão preciso quanto possível das propriedades estudadas, foram realizadas diversas simulações em várias larguras de nanofitas. Em relação às propriedades eletrônicas, dois aspectos foram estudados, começando pelo padrão de delocalização da densidade de carga ao longo da nanofita. Em seguida realizamos um estudo sobre a relação entre o valor do *gap* de energia e a largura da nanofita em função do valor da constante de acoplamento elétron-rede - parâmetro utilizado no modelo. Por fim, realizamos simulações para o estudo da dinâmica de carga nessas nanofitas quando submetidas a um campo elétrico externo. Para a realização do estudo, utilizamos o método *tight-binding* com aproximação de primeiros vizinhos. A metodologia utilizada consistiu primeiramente em construir um estado inicial auto-consistente com os graus de liberdade do sistema. Para a evolução temporal, utilizamos o formalismo da segunda quantização para descrever os elétrons  $\pi$  na equação de Schrödinger dependente do tempo, enquanto a rede foi tratada classicamente e evoluiu de acordo com as equações de Euler-Lagrange. É importante ressaltar que para resolver o problema, a parte eletrônica e a rede foram tratadas simultaneamente e de maneira

---

dependente. Assim, uma não evolui independentemente da outra, fato este que fornece uma descrição mais precisa do sistema.

As simulações foram realizadas para 13 larguras diferentes de nanofitas, começando com  $n = 4$  até  $n = 16$  (figura 1.13). O estudo sobre o padrão de delocalização da carga nas nanofitas foi realizado utilizando a primeira parte da metodologia — construção de um estado auto-consistente — e publicado na *The Journal of Physical Chemistry Letters* em 2012 [5]. Foi observado que a densidade de carga se distribui na nanofita de maneira bem específica: há um padrão de delocalização no qual se destacam regiões preferenciais de acúmulo de carga, separadas por áreas com densidade de carga nula. Quanto mais larga é a nanofita, maior é a delocalização da carga. Para a nanofita de largura 4 (4-AGNR) a carga está praticamente toda localizada no meio da nanofita enquanto que a 12-AGNR mostra uma delocalização por quase toda a nanofita. Para as larguras intermediárias, a delocalização vai aumentando de maneira progressiva. Na nanofita 4-AGNR, a carga acumula-se prioritariamente nos sítios das bordas da nanofita. Na região de acúmulo de carga notou-se que esta se distribui ao longo de linhas de ligações C—C separadas. Assim, ocorre uma distribuição da carga em linhas *armchair* verticais separadas por ligações aparentemente sem carga. Observou-se também que as AGNRs sempre apresentam região de carga em suas bordas e em seguida regiões sem e com carga se intercalam. Este resultado é condizente ao observado em experimentos recentes com imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta definição para uma camada de grafeno. Esse padrão de delocalização está relacionado com o mecanismo de transporte de carga nas AGNRs. Todas as nanofitas apresentaram o mesmo padrão de distribuição da densidade de carga e estão de acordo com resultados experimentais [4].

Para o tratamento das propriedades eletrônicas, variamos o valor da constante de acoplamento elétron-rede. A variação desse parâmetro implica uma maior ou menor interação entre as partes eletrônica e da rede. Do ponto de vista eletrônico,

as nanofitas *armchair* de grafeno estão divididas em 3 famílias bem definidas —  $n = 3p+1$ ,  $n = 3p$  e  $n = 3p+2$  [3] —, com valores de *gap* de energia próximos uns aos outros em cada família. Como esperado, foi observado um comportamento hiperbólico do *gap* de energia em função da largura das AGNRs para quase todas as nanofitas. Porém, para a família  $3p+1$  houve um comportamento diferente: especificamente para a 10-AGNR, um aumento no valor do *gap* foi constatado em comparação com a 7-AGNR. O estudo realizado não mostrou um motivo para esse fato. Para a relação dos *gaps* da família  $3p$  em função da largura foi feito um *fitting* hiperbólico que se mostrou em boa concordância com resultados recentemente publicados. Na família  $3p + 2$  foram observados os resultados das outras duas famílias: para altos valores do acoplamento elétron-rede o decréscimo do *gap* obedeceu a relação hiperbólica, porém para baixos valores houve um aumento no valor do *gap* especificamente na nanofita 11-AGNR quando comparada a 8-AGNR. A segunda parte do estudo constatou que o valor do *gap* tem forte dependência com o acoplamento elétron-rede. À medida que o valor da constante de acoplamento —  $\alpha$  — aumenta há um progressivo e significativo aumento do *gap* de energia. Assim, para uma mesma largura de nanofita teremos diferentes valores de *gap*, dependendo do valor de  $\alpha$ . Somente para a família  $3p+2$ , quando utilizamos baixos valores de  $\alpha$  (4,0 a 4,5 eV/Å), observamos que o *gap* sofre pouca alteração e com valores muito próximos. Em compensação, para altos valores de  $\alpha$  essa foi a família que mais sofreu alteração no *gap* de energia.

Quanto à dinâmica de carga, realizamos simulações nas nanofitas submetidas a um campo elétrico externo de 0,65 mV/Å. Observamos que há uma mobilidade coletiva da carga no sentido de aplicação do campo, o que consiste em um comportamento típico de uma quase-partícula. Dessa maneira, nossos resultados sugerem que, em nanofitas de grafeno, o processo de transporte de carga é mediado por quase-partículas. A dinâmica foi conduzida para vários valores da constante de acoplamento elétron-rede, fornecendo resultados esperados de acordo com o mode-

---

lo utilizado. As simulações foram realizadas com  $\alpha$  variando de 4,0 a 5,5 eV/Å. Primeiramente mantivemos o valor de  $\alpha$  fixo nas simulações com várias larguras de nanofitas, e constatou-se que o padrão de delocalização da densidade de carga não sofre alteração devido à mobilidade. A mobilidade, por sua vez, aumenta à medida que aumentamos a largura da nanofita, fato esse que, no limite, torna a nanofita uma folha de grafeno. A mobilidade da carga aumenta abruptamente quando comparamos as nanofitas 4-AGNR e 6-AGNR. Após esse aumento brusco, a mobilidade continua aumentando porém, de forma progressiva à medida que a nanofita fica mais larga. Na segunda parte do estudo da dinâmica de carga utilizamos diferentes valores da constante de acoplamento para realizar as simulações. Observamos que quanto maior o valor de  $\alpha$ , menor é a mobilidade da quase-partícula. Essa observação é válida independente da largura da nanofita. Esse resultado era esperado e pode ser explicado diante do fato que, quanto maior o valor de  $\alpha$ , maior será a interação da parte eletrônica com a rede e esse aumento de interação tem como consequência uma menor mobilidade da quase-partícula. Também realizamos uma simulação com dois portadores de carga e foi possível observar nitidamente os acúmulos de carga em dois centros distintos. A resposta ao campo elétrico ocorreu da mesma forma que para um portador de carga na nanofita durante a evolução temporal.

A boa concordância dos resultados apresentados nesse trabalho com evidências experimentais e com resultados teóricos já publicados, nos permite concluir que o nosso modelo apresenta uma boa descrição do sistema estudado e pode ser, em muitos aspectos, uma excelente ferramenta para tratar nanofitas *armchair* de grafeno. Os resultados de dinâmica de carga deste trabalho serão publicados em breve. Nesse sentido, as perspectivas futuras são várias. Uma vez que este trabalho inaugura a linha de pesquisa de dinâmica de portadores de carga em nanofitas de grafeno, possuímos uma ampla gama de possíveis simulações com interesse tecnológico pela frente. Exemplos são a interação entre portadores de carga, efeitos de

impurezas e de interação elétron-elétron sobre a dinâmica do sistema. Além disso, um estudo sobre os efeitos da temperatura são de grande importância para a utilização das nanofitas como dispositivos eletrônicos, uma vez que esses dispositivos ficam submetidos a grandes variações de temperatura quando em funcionamento.

## Capítulo 7

### Apêndice A

Neste apêndice serão tratados alguns aspectos teóricos relacionados à tese. O modelamento utilizado é escrito em segunda quantização. Esta formulação baseia-se na utilização de operadores de criação e aniquilação de estados. Neste apêndice apresentamos o problema de muitos corpos e, então, motivados pela necessidade de anti-simetria dos estados fermiônicos trataremos o formalismo da segunda quantização.

#### 7.1 Problema de Muitos Corpos

Inerente ao problema molecular está o fato de sistemas microscópicos apresentarem com frequência muitas partículas. Nesse sentido, um tratamento onde leva-se em consideração as interações entre essas entidades é importante. Para tanto, consideramos a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

$$H|\psi(r, t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(r, t)\rangle \quad (7.1)$$

onde  $|\psi\rangle$  é o estado do sistema. Os elétrons e os núcleos são descritos em função das coordenadas  $R_A$  e  $r_i$  respectivamente. A distância entre elétrons é dada por

$r_{ij} = |r_i - r_j|$  e entre os núcleos dada por  $R_{AB} = |R_A - R_B|$ . A distância entre um elétron e um núcleo é dada por  $r_{iA} = |r_i - R_A|$ . Os índices  $i, j$  indexam os elétrons e o índices  $A, B$  indexam os núcleos.

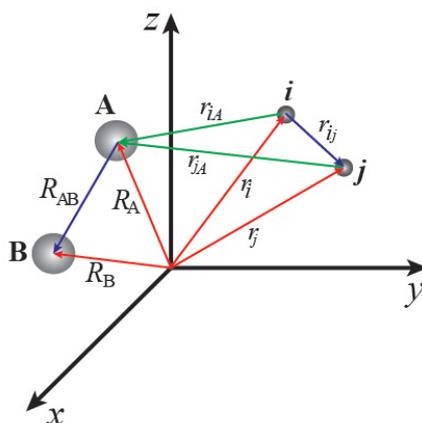


Figura 7.1: Sistema de coordenadas moleculares.

Como é usual nesse tipo de tratamento o hamiltoniano em unidades atômicas assume a forma

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.$$

Nessa equação,  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo  $A$  e a massa do elétron,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo  $A$ . Os índices nos laplacianos indicam diferenciação nas coordenadas dos elétrons ( $i$ ) e nas coordenadas dos núcleos ( $A$ ). O primeiro termo no hamiltoniano é devido à energia cinética dos elétrons, o segundo devido à energia cinética dos núcleos e o terceiro devido à energia de atração entre elétron e núcleo. O quarto termo é devido à repulsão entre elétrons e o último termo é devido à repulsão entre núcleos.

Para tornar a solução da equação possível é necessário recorrer a aproximações e simplificações. É comum se utilizar a aproximação de Born-Oppenheimer, que nada mais é que uma divisão do hamiltoniano do sistema, separando o movimento nuclear do movimento eletrônico. O argumento lógico para efetuar essa aproximação é que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se adaptam quase instantaneamente a qualquer disposição nuclear. Desse modo, ao invés de resolver a equação de Schrodinger para todas as partículas simultaneamente, resolve-se primeiramente a parte eletrônica para cada posição fixa dos núcleos e depois a nuclear. Assim, podemos separar explicitamente a parte eletrônica do hamiltoniano, tal que,

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}.$$

É importante ressaltar que a solução da equação de Schrödinger com esse hamiltoniano eletrônico resulta em uma função de onda que descreve o movimento dos elétrons explicitamente em relação a suas coordenadas e parametricamente em relação as coordenadas nucleares  $\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(r_i, R_A)$ . Isto é, um diferente arranjo de núcleos resultará em um diferente  $\Phi_{ele}$ . Para descrever um elétron é preciso definir seu momento magnético. Seja então, uma variável  $\omega$  relacionada ao spin. Assim, a nova coordenada  $x = x(r, \omega)$  relacionar-se-á a posição e ao spin. Com isso teremos para um sistema de  $N$  elétrons o estado  $\Phi = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ .

## 7.2 Princípio da Antissimetria

A permutação de partículas num sistema de duas partículas idênticas deve resultar em uma configuração descrita pela mesma função de onda da configuração original (quando as partículas têm spin inteiro) ou numa mudança de sinal desta função de onda (para partículas de spin semi-inteiro). Por isso, duas partículas de

spin semi-inteiro não podem estar em um mesmo estado quântico, já que a função de onda do sistema composto pelas duas teria que ser igual a sua simétrica, e a única função que atende a esta condição é a função identicamente nula. Assim, dizemos que a função de onda tem que ser antissimétrica com relação à troca das coordenadas de dois elétrons: *“Uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica, com respeito a uma inversão da coordenada  $x$  (posição e spin) de quaisquer dois elétrons”*. Matematicamente podemos escrever o princípio de antissimetria como:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N).$$

Esta é uma forma geral do princípio de exclusão de Pauli — que é um dos postulados da mecânica quântica. Tal resultado pode ser introduzido em nossa formulação pelos determinantes de Slater.

O orbital espacial  $\psi_i(r)$  é função do vetor posição  $r$ . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron onde a probabilidade de achá-lo em um volume  $dr$  é dada por  $|\psi_i(r)|^2 dr$ . Usualmente essas funções assumem uma forma ortonormal, isto é,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad (7.2)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker e o  $*$  representa a operação de conjugação complexa. Se escolhermos orbitais espaciais que formem uma base, podemos escrever qualquer função como

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \psi_i(r),$$

em que os coeficientes  $b_i$  são as componentes de  $f(r)$  na base  $\{\psi_i\}$ .

Para resolver a equação eletrônica, precisamos descrever completamente o elétron. Para isto incluiremos duas funções de Spin:  $\alpha(\omega)$  spin up e  $\beta(\omega)$  spin down. Denotaremos as três coordenadas espaciais e a de spin por  $\chi$ :  $\chi = \{r, \omega\}$ . Dessa forma, devemos introduzir o spin para completar a descrição da função de onda do

elétron. As quatro coordenadas do elétron podem ser escritas utilizando a função de onda “spin orbital”, a qual deve ser separada na parte espacial e de spin. Então temos

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi'(r)\beta(\omega), \end{cases} \quad (7.3)$$

em que as funções  $\alpha$  e  $\beta$  são os spins up e down, respectivamente e  $\chi(x)$  a nova representação dos orbitais.

Obtemos então, que a função de onda do sistema de  $N$  elétrons não-interagentes e não antissimetrizadas é dada pelo produto das funções de onda dos orbitais eletrônicos

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N). \quad (7.4)$$

O problema eletrônico pode ser resolvido assumindo que os elétrons não interagem ou que a interação possa ser avaliada de maneira média uma vez que uma constante somada ao hamiltoniano não influencia na solução. A função de onda  $\Psi$  é dada pelo *produto de Hartree* como na equação 7.4. Nesta formulação, as energias são relacionadas por,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi,$$

em que

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k$$

### 7.3 Determinantes de Slater

O produto de Hartree não é válido para a representação de estados coletivos de férmions já que essa função não é antissimétrica pela troca de partículas.

A função de onda anti-simétrica pode ser escrita na forma de um determinante, conhecido como determinante de Slater, para o caso de  $N$  elétrons como

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (7.5)$$

em que o fator  $1/\sqrt{N!}$  aparece para manter a função de onda normalizada.

O uso do determinante de Slater como gerador da função de onda garante a antissimetria com respeito ao intercâmbio de partículas, assim como a impossibilidade de que duas partículas estejam no mesmo estado quântico, aspecto crucial ao se tratar de férmions.

É usual utilizar uma notação mais simples para descrever o determinante de Slater, esta consiste apenas na diagonal principal, mas não se utiliza o fator de normalização de forma explícita:

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_n) = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_n(x_n)\rangle.$$

## 7.4 Segunda Quantização

O princípio da antissimetria é um axioma da mecânica quântica independente da equação de Schrödinger. Esse princípio é assegurado pela utilização dos determinantes de Slater. Mas podemos satisfazer o princípio da antissimetria sem o determinante de Slater, utilizando a segunda quantização. A segunda quantização é um formalismo no qual a propriedade de antissimetria das funções de onda foi transferida para as propriedades algébricas de operadores. Dessa forma, a utilização explícita de determinantes não se faz necessária. Este formalismo é aplicado em sistemas fermiônicos e constitui um meio mais conveniente de tratar sistemas de muitos corpos.

Mostraremos como as propriedades dos determinantes podem ser transferidas para as propriedades algébricas de operadores de *criação* ( $a_i^\dagger$ ) e *aniquilação* ( $a_i$ ). Começando pelo operador de *criação*, podemos relacionar a cada orbital um operador  $a_i^\dagger$ . Então define-se a ação deste operador em um determinante de Slater  $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$  qualquer, como

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle.$$

Portanto,  $a_i^\dagger$  cria um elétron no orbital  $\chi_i$ . Note que a ordem de aplicação de dois operadores é importante já que

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (7.6)$$

e por outro lado

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle, \quad (7.7)$$

onde a última igualdade se justifica pelo princípio de anti-simetria do próprio determinante de Slater. Considere agora a adição das equações (7.6) e (7.7),

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0.$$

Como por construção o determinante de Slater é arbitrário, temos que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = \{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = 0 \quad (7.8)$$

Isto é, o anti-comutador de quaisquer dois operadores *criação* é sempre nulo. Pela propriedade (7.8) temos que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger.$$

e que para trocar a ordem de aplicação dos operadores, basta trocar o sinal do operador  $a_i^\dagger a_j^\dagger$ . Observe também que se os índices forem iguais:

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0.$$

Portanto não é possível criar dois elétrons em um mesmo orbital  $\chi_i$ . Assim, o princípio de exclusão de Pauli é obedecido, de forma que

$$a_1^\dagger a_1^\dagger |\chi_2 \chi_3\rangle = a_1^\dagger |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = |\chi_1 \chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = 0$$

e de maneira geral

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \in \{k, \dots, l\}$$

estabelecendo que um elétron não pode ser criado em um orbital  $\chi_i$  se o mesmo já estiver ocupado. Considerando um estado  $|K\rangle$  qualquer de forma que

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle,$$

claramente

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle.$$

Pelo adjunto, temos:

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K|.$$

Multiplicando por  $|K\rangle$  obtemos que

$$\langle K|K\rangle = \langle \chi_j | a_i | \chi_i \chi_j \rangle = 1,$$

pois o estado  $|K\rangle$  é ortonormalizado. Como  $\langle \chi_j | \chi_j \rangle = 1$ , para manter a formulação coerente teremos

$$a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle.$$

Assim, define-se como operador *aniquilação*  $a_i$  o adjunto do operador criação (i.é.:  $(a_i^\dagger)^\dagger$ ). Analogamente, temos a atuação do operador  $a_i$  dada por

$$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (7.9)$$

Portanto o operador *aniquilação* destrói um elétron no orbital  $\chi_i$ . É importante ressaltar que a aplicação de  $a_i$  só é possível se existir, no estado, um elétron no orbital  $\chi_i$  e este deve situar-se imediatamente à esquerda do determinante de Slater. Caso contrário, devemos trocar as colunas do determinante até que o orbital esteja na posição desejada, como ilustrado por (7.10):

$$a_i|\chi_k\chi_l\chi_i\rangle = -a_i|\chi_i\chi_l\chi_k\rangle = -|\chi_l\chi_k\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle. \quad (7.10)$$

Para obter a relação de anti-comutação, basta considerar o adjunto da equação (7.8) de forma que

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j, a_i\}.$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j$$

e a troca na ordem de aplicação de dois operadores aniquilação pode ser feita apenas com a troca de sinal. Se  $i = j$  temos

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0.$$

Logo não se pode aniquilar o elétron duas vezes. Consequentemente não é possível aniquilar um elétron de um orbital se o mesmo não existir no determinante de Slater, ou seja,

$$a_i|\chi_k\dots\chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \notin \{k, \dots, l\}. \quad (7.11)$$

A maneira que esses dois operadores  $a_i$  e  $a_i^\dagger$  se relacionam é de vital importância dentro do contexto da mecânica quântica. Considere a ação do operador  $(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)$  agindo em um determinante de Slater arbitrário sem o orbital  $\chi_i$  tal que

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)|\chi_k\dots\chi_l\rangle &= a_i a_i^\dagger|\chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= a_i|\chi_i\chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= |\chi_k\dots\chi_l\rangle. \end{aligned}$$

Note que se o  $\chi_i$  já estiver ocupado, temos

$$\begin{aligned}
 (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i^\dagger a_i |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle.
 \end{aligned}$$

Desta forma, vemos que em ambos casos resgatamos os mesmos determinantes. Logo

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (7.12)$$

Considere agora o caso  $(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle$  quando  $i \neq j$ . Nessa situação é preciso analisar apenas o determinante em que o orbital  $\chi_i$  estiver ocupado e  $\chi_j$  estiver desocupado tendo em vista que as equações (7.9) e (7.11) anulam de imediato o contrário. No caso em que  $i \in \{k \dots l\}$  e  $j \notin \{k \dots l\}$  obtemos

$$\begin{aligned}
 (a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i |\chi_j \chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Então

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad i \neq j.$$

Esta equação juntamente com a equação (7.12) nos dá a relação de anti-comutação

$$a_i a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j = \delta_{ij} = \{a_i, a_j^\dagger\}. \quad (7.13)$$

Com isso temos que todas as propriedades expressas dos determinantes de Slater estão contidas nas relações dos operadores aniquilação e criação. Utilizaremos o

estado de vácuo  $|\ \rangle$ , que representa um sistema sem elétrons, para introduzir o determinante de Slater no formalismo da segunda quantização. Sendo o estado de vácuo normalizado, temos que  $\langle \ | \ \rangle = 1$ , e possui as propriedades:

$$a_i |\ \rangle = 0 = \langle \ | a_i^\dagger,$$

ou seja, representa a impossibilidade de retirar elétrons já que o estado não os possui. Note que a construção de qualquer estado pode ser feita aplicando o operador criação sucessivamente, tal que,

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger |\ \rangle.$$

De maneira geral

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger |\ \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle.$$

Assim, todas as propriedades dos determinantes de Slater estão contidas nas relações de anti-comutação entre dois operadores de criação ( $a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0$ ), entre dois operadores de aniquilação ( $a_j a_i + a_i a_j = 0$ ) e entre um operador de criação e um de aniquilação ( $a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$ ). Observe também que nenhum conhecimento das propriedades de determinantes é necessária para manipulação desse formalismo.

O hamiltoniano — em segunda quantização — de muitos elétrons é escrito na forma:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle i|T|j\rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij|V|kl\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

Assim, temos dois tipos de operadores que descrevem o problema de muitas partículas. O primeiro é a soma de operadores de uma-partícula, onde  $\hat{O}_1$  é o operador de uma partícula. Esse operador contém variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição ou momento da partícula em questão.

$$\hat{O}_1 = \sum_{ij} \langle i|h|j\rangle a_i^\dagger a_j$$

---

O segundo tipo é a soma de operadores de duas-partículas, onde  $\hat{O}_2$  descreve, por exemplo, a repulsão total coulombiana entre elétrons. As somas são sobre todos os orbitais  $\{\chi_i\}$ . Note que as integrais de um e dois-elétrons aparecem explicitamente. A forma desses operadores é independente do número de elétrons. Uma das vantagens da segunda quantização é que o tratamento de qualquer problema de muitos elétrons é feito da mesma maneira. Isso torna essa formulação adequada para sistemas infinitos.

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k.$$

## Capítulo 8

### Artigo Publicado

Artigo publicado durante a elaboração da tese.

## Referências Bibliográficas

- [1] Richard Van Noorden. Beyond sticky tape. *Nature*, 483:S32, 2012.
- [2] S. Dubin M. F. El-Kady, V. Strong and R.B. Kaner. Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors. *Science*, 335:1326, 2012.
- [3] T.Luo Q.W.Shi H. Zheng, Z.F.Wang and J.Chen. Analytical study of electronic structure in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, 75:165414, 2007.
- [4] H. Yang; A.J. Mayne; M.Boucherit; G. Comtet; G. Dujardin and Y. Kuk. Quantum interference channeling at graphene edges. *Nano letters*, 10:943, 2010.
- [5] P.H. de Oliveira Neto; J.F. Teixeira; W.F. da Cunha; R. Gargano and G.M. e Silva. Electron lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Chemistry Lett.*, 3:3039, 2012.
- [6] K. S. Novoselov; D. Jiang; F. Schedin; T. J. Booth; V. V. Khotkevich; S. V. Morozov and A. K. Geim. Two dimensional atomic crystals. *American Proc. Natl. Acad. Sci.*, 102:10451, 2005.
- [7] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Phys. Rev.*, 71:622, 1947.

- 
- [8] K.S. Novoselov; A.K. Geim; S.V. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S.V. Dubonos; I.V. Grigorieva and A.A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306:5696, 2004.
- [9] R.E. Peierls. Quelques proprietes typique des corps solides. *Ann. H. Poincare*, 5:177–222, 1935.
- [10] L.D. Zur. Landau. Theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys.Z.Sowjetunion*, 1937.
- [11] N.D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.*, 176:250, 1968.
- [12] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat. Mater.*, 6:183, 2007.
- [13] A. H. Castro Neto; F. Guinea; N. M. R. Peres; K. S. Novoselov and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109, 2009.
- [14] S. V. Morozov D. Jiang K. S. Novoselov, A. K. Geim and M. I. Katsnelson. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197, 2005.
- [15] H.L. Stormer Y. Zhang, Y.W. Tan and P. Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry’s phase in graphene. *Nature*, 438:201, 2005.
- [16] M.Y. Han; B. Ozyilmaz; Y. Zhang and P. Kim. Energy band gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 98:206805, 2007.
- [17] X. Li; X. Wang; L. Zhang; S. Lee and H. Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 319:1229, 2008.
- [18] Y. Son; M. L. Cohen and S. G. Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 97:216803, 2006.

- 
- [19] Y.W. Son M.L. Cohen L.Yang, C.H. Park and S.G. Louie. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Re. Lett.*, 99:186801, 2007.
- [20] K. Nakada M. Fugita, K. Wakabayashi and K. Kusakabe. Peculiar localized state at zigzag graphite edge. *Journal Phys. Soc. Jpn*, 65:1920, 1996.
- [21] Katherine Bourzac. Back to abalogue. *Nature*, 483:S34, 2012.
- [22] Charles Schmidt. The bionic material. *Nature*, 483:S37, 2012.
- [23] S. V. Morozov; K. S. Novoselov; M. I. Katsnelson; F. Schedin; D. C. Elias; J. A. Jaszczak and A. K. Geim. Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Phys. Rev. Lett.*, 100:016602, 2008.
- [24] A. A. Balandin; S. Ghosh; W. Bao; I. Calizo; D. Teweldebrhan; F. Miao and C. N. Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.*, 8:902, 2008.
- [25] M. C. Lemme; T. J. Echtermeyer; M. Baus and H. Kurz. A graphene field-effect device. *Electron Device Lett*, 28:282, 2007.
- [26] C. Stampfer; E. Schurtenberger; F. Molitor; J. Gttinger; T. Ihn and K. Ensslin. Tunable graphene single electron transistor. *Nano Lett.*, 8:2378, 2008.
- [27] L. A. Ponomarenko; F. Schedin; M. I. Katsnelson; R. Yang; E. W. Hill; K. S. Novoselov and A. K. Geim. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, 320:356, 2008.
- [28] F. Schedin; A. K. Geim; S. V. Morozov; E. W. Hill; P. Blake; M. I. Katsnelson and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mat.*, 6:652, 2007.
- [29] E. H. Hwang; S. Adam and S. Das Sarma. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Phys. Rev. B*, 76:195421, 2007.

- 
- [30] X. Wang; L. Zhi and K. Mullen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye sensitized solar cells. *Nano Lett.*, 8:323, 2008.
- [31] D. Li and R. B. Kaner. Graphene based materials. *Science*, 320:1170, 2008.
- [32] C. Jozsa; M. Popinciuc; N. Tombros; H. T. Jonkman and B. J. van Wees. Electronic spin drift in graphene field effect transistors. *Phys. Rev. Lett.*, 100:236603, 2008.
- [33] S. Cho; Y. Chen and M. S. Fuhrer. Gate tunable graphene spin valve. *App. Phys. Lett.*, 91:123105, 2007.
- [34] J. Maultzsch S. Reich and C. Thomsen. Tight-binding description of graphene. *Phys. Rev. B*, 66:035412, 2002.
- [35] M.P. Lima and G.M. e Silva. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, 74:224304, 2006.
- [36] L. F. Roncaratti; R. Gargano and G.M. e Silva. Theoretical temperature dependence of the charge-carrier mobility in semiconducting polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 113:14591, 2009.
- [37] P.H.O. Neto; W.F. da Cunha; R. Gargano and G.M.e Silva. Molecular dynamics investigation of charge carrier density influence over mobility in conjugated polymers. *The Journal of Physical Chemistry*, 113:14975, 2009.
- [38] R. Erni M.D. Rossel C. Kisielowski L. Yang C.W. Park M.F. Crommie M.L. Cohen S.G. Louie O. Girit, J.C. Meyer. Graphene at the edge: Stability and dynamics. *Science*, 323:1705, 2009.
- [39] G.; Paavilainen S.; Olsson F. E.; Persson M. Repp, J.; Meyer. Imaging bond formation between a gold atom and pentacene on an insulating surface. *Science*, 312:1196, 2006.

- [40] P. Han, M. Y.; Brant J. C.; Kim. Electron transport in disordered graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, 104:056801, 2010.
- [41] W. F. de Oliveira Neto, P. H. ; da Cunha and G. M Silva. Charge carrier untrapping by temperature effects in conjugated polymers. *Europhysics Letters*, 88:67006, 2009.