



Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE UM *WORMHOLE* DE
GRAFENO**

Darlene Pereira Freitas

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

22 de Fev. de 2022

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Departamento de Física

Darlene Pereira Freitas

**PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE UM *WORMHOLE* DE
GRAFENO**

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada do Departamento de Física da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes

**Recife - PE
22 de Fev. de 2022**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F866p

Freitas, Darlene Pereira

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE UM WORMHOLE DE GRAFENO / Darlene Pereira Freitas. - 2022.
72 f. : il.

Orientador: Fernando Jorge Sampaio Moraes.
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, Recife, 2022.

1. Grafeno. 2. tight-binding. 3. Catenóide. I. Moraes, Fernando Jorge Sampaio, orient. II. Título

CDD 621

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE UM WORMHOLE DE GRAFENO

Darlene Pereira Freitas

Dissertação julgada adequada para obtenção do título de mestre em Física, defendida e aprovada por unanimidade em 22/02/2022 pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes
SEDE - UFRPE

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Anderson Luiz da Rocha e Barbosa
SEDE - UFRPE

Prof. Dr. Denis Ricardo Candido
UIOWA-USA

“ Não to mandei eu? Sê forte e corajoso; não temas, nem te espantes, porque o SENHOR, teu Deus, é contigo por onde quer que andares.”

(Josué 1:9)

*Dedico à Jose Ribamar, meu amado
afilhado, que por meio do seu olhar e
seu sorriso consegue dissolver todas as
adversidades que enfrentei.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela força e cuidado que Ele me concedeu todos os dias, principalmente quando achei que não tinha mais condições de continuar nessa caminhada, me tomando em Seus braços e seguindo ao meu lado sempre.

À minha mãe Maria do Socorro e ao meu pai Raimundo Freitas, por acreditar e apoiar meus sonhos, por todo amor e carinho que tem por mim e por toda dedicação ao longo dos anos. Também agradeço a minha irmã Darliane Pereira, por seu amor, apoio e cuidado.

Agradeço imensamente ao Fernando Moraes, por ter aceitado o desafio de me orientar ao longo deste curso, pois foi por conta da sua paciência sem igual e a dedicação, que é de inspiração em suas aulas e principalmente em nossas reuniões, que decidi não desistir. Agradeço também por que ele sempre respeitar o tempo do meu processo de formação, e por quando houve os puxões de orelha (mesmo que sutis), contribuíram para o meu amadurecimento.

Agradeço em especial ao Eudes Gomes, por ser um ótimo colega e colaborador de pesquisa, pelas horas dedicadas para esclarecer minhas dúvidas e também por toda paciência em nossas conversas, que contribuíram direta e indiretamente no meu processo da pesquisa. Uma das poucas amizades que adquiri na UFRPE e sempre terá um cantinho especial na minha vida.

Às minhas primas/melhores amigas Jaqueline Santana e Denise Barbosa, por todo amor, carinho, apoio e conselhos que contribuem diariamente na minha jornada. Também a minha tia Luzia Maria, por me acolher por um longo período e por todo cuidado e carinho que teve e tem comigo.

Aos professores do departamento de Física aplicada da UFRPE que contribuíram na minha formação acadêmica: Prof. Dr. Antônio de Pádua, Prof. Dr. Adauto José, Prof. Dra. Viviane Moraes, e ao Prof. Dr. Anderson Barbosa por todo incentivo e apoio.

Aos meus amigos: Lucas Pereira (irmão), Matheus Henrique, Luís Almeida e Lêda Maria, por acompanhar minha caminhada e sempre se fazer presentes nos momentos bons e principalmente nos momentos de desespero, apoiando minhas escolhas nas risadas e nos choros.

Aos colegas de curso: Romário José, Lucas Pereira, Marcos Coelho, Fernando Wesley, Fernando Augusto e Oscar Cordeiro, por todos as contribuições (mesmo que virtuais) ao longo desses dois anos.

A Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão – FAPEMA pelo suporte financeiro, concedido pelo edital N° 012/2020, solicitação BM-02377/20.

Resumo

Desde o isolamento do grafeno, este nanomaterial bidimensional tem sido foco de diversos estudos e pesquisas por suas propriedades físicas bem singulares, diferentes das propriedades do material que o originou, como o fato de ser altamente resistente, mesmo tendo apenas espessura de um átomo e, também é um nanomaterial flexível; esse interesse também incide às nanoestruturas que são oriundas deste. Neste trabalho concentramos nossos estudos na estrutura de geometria catenoidal (semelhante ao buraco de minhoca), com uma "garganta" formada por cadeias hexagonais e octogonais de carbono, e bordas externas sendo do tipo *zig zag*. A fim de investigar as propriedades eletrônicas desta estrutura, utilizamos do recurso de cálculos computacionais baseados no método da função de Green fora do equilíbrio (transporte não-interagente) em conjunto com o modelo *tight-binding*, obtendo a densidade de estados (local e total), estrutura de bandas e transmissão eletrônica. Buscamos averiguar o seu comportamento quanto a presença de uma corrente que percorre a estrutura, por diferentes configurações de contatos de entrada e de saída alocados nas bordas, simulados por em uma rede bidimensional quadrada.

Palavras-chave: Grafeno. *tight-binding*. Catenoide.

Abstract

Since the isolation of graphene, this two-dimensional nanomaterial has been the focus of several studies and researches for its very unique physical properties, different from the properties of the material that originated it, such as the fact that it is highly resistant, even though it is only one atom thick, and it is also a flexible nanomaterial; this interest also focuses on the nanostructures that are derived from it. In this work we concentrate our studies on the structure of catenoidal geometry (similar to a wormhole), with a "throat" formed by hexagonal and octagonal carbon chains, and outer edges being of the type *zig zag*. In order to investigate the electronic properties of this structure, we used computational calculations based on the non-equilibrium Green's function formalism (non-interacting transport) in conjunction with the tight-binding method, obtaining the density of states (local and total), band structure and electronic transmission. We seek to investigate their behavior in the presence of a current flowing through the structure, through different configurations of input and output contacts allocated at the edges, simulated by a two-dimensional square lattice.

Keywords: Graphene. Tight-binding. Catenoid.

Lista de Figuras

1.1	Linha do tempo de alguns acontecimentos importantes para a nanotecnologia, nanociência e os estudos sobre as nanoestruturas.	3
1.2	Estrutura de algumas nanoestruturas conhecidas: fulereno, nanocone, nanotubo, grafite, heteroestrutura, grafeno, fósforo negro e nitreto de boro hexagonal. Fonte: Agrupamento adaptado de (Andrade; Cox e Hill 2018; Marciano 2016; LQES 2009; Cheng et al. 2018; Wikimedia).	4
1.3	Esquema dos orbitais sp , com uma vista superior do grafeno no plano xy . Fonte: (Cadore 2013).	5
1.4	Vista esquemática da forma da hibridação sp . À esquerda os orbitais s e p puros e, à direita os orbitais híbridos (estados $ sp_+\rangle$ e $ sp_-\rangle$). Fonte: Adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).	7
1.5	Vista esquemática da hibridação sp^2 . À esquerda o orbital s e os dois p , no meio os três orbitais hibridizados e, à direita a forma dos orbitais na ligação. Fonte: Adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).	8
1.6	Vista esquemática da hibridação sp^3 . À esquerda o orbital s e os três orbitais p , no meio os quatro orbitais hibridizados e, à direita a forma dos orbitais na ligação. Fonte: Adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).	10
1.7	À esquerda: rede favo-de-mel do grafeno, identificando os sítios das sub-redes A e B e, os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . À direita: primeira zona de Brillouin e os vetores unitários do espaço recíproco (\vec{b}_1 e \vec{b}_2). Fonte: Adaptado de (Guassi 2010).	11
2.1	Cadeia monoatômica com átomos idênticos (vermelho), com seu respectivo potencial $v(\vec{r} - \vec{R}_i)$, igualmente espaçados por \vec{R}_i e, os termos de <i>hopping</i> t apresentado na Eq. 2.4.	15

2.2	Vetores posição dos primeiros vizinhos de um átomo de carbono, na estrutura do grafeno.	21
2.3	Relação de dispersão obtida na aproximação <i>tight-binding</i> para o grafeno. Fonte: (Gusmão 2021)	23
2.4	Modos nas derivações (contatos = fonte e dreno) de um condutor coerente e suas amplitudes de transmissões, representadas por $a_{1,2,3}$ e $b_{1,2,3}$, aproximando-se e se afastando do condutor, respectivamente.	24
2.5	Ondas se afastando do ponto de excitação (verde) e, ondas se aproximando do ponto de excitação (azul) localizado em $x = x'$. Fonte: Adaptado de (Santana 2021)	26
2.6	O sistema genérico de contatos que une a esquerda (L) e direita (R) de uma região intermédia, o dispositivo (D).	30
2.7	POAV Fonte: (BAI et al. 2013).	32
2.8	Orbitais híbridos $ \chi_i\rangle$ para hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 . $ \chi_1\rangle$ é colinear ao vetor axial do orbital π e é construído de modo a fazer uma inclinação igual para as bordas do ângulo triedral formado por $ \chi_2\rangle$, $ \chi_3\rangle$ e $ \chi_4\rangle$, e definido para se situar ao longo do eixo Z. Fonte: (Haddon e Scott 1986)	33
2.9	Construção do POAV de forma arbitrária. Fonte: Adaptado de (Haddon e Scott 1986)	34
2.10	À esquerda uma representação da catenoide, à direita uma curva catenária onde estão sinalizados o raio $r(z)$, o raio mínimo a e a curva k_1 . Fonte: Compilado e adaptado de (Ito e Sato 2010; Weber 2019).	37
4.1	Estrutura do nanocone truncado usado na construção da nossa nanoestrutura, em diferentes pontos de vista.	41
4.2	Estrutura do grafeno catenoidal, em diferentes pontos de vista.	42
4.3	Relação das energias de dispersão por estados de ocupação do grafeno catenoidal $C_{550}H_{80}$. Representado em azul, os estados ocupados e em vermelho, os estados desocupados.	43
4.4	Densidade de Estados por espectro de energia para o grafeno catenoidal. Barras em azul (vermelho) indica os estados ocupados (desocupados).	44
4.5	Densidade local de estados do grafeno catenoidal, para a energia de $0.0 eV$. . .	44
4.6	Densidade Local de Estados, para os picos de van Hove (a, d), HOMO (b) e LUMO (c) da DOS.	45

4.7	Gráfico de transmissão, com identificação dos picos de energia de injeção e gráficos de corrente em a,b e c, avaliadas pelas escalas de intensidade em unidades de $\frac{2e}{h}$	46
4.8	Gráfico de transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção e gráficos de corrente em a e b, com suas respectivas escalas de intensidade. (Contatos simétrico)	47
4.9	Transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção e gráficos de corrente em a, b, c e d, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos simétricos).	48
4.10	Transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b, c e d, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos assimétricos).	49
4.11	Transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b e c, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos simétricos).	50
4.12	Gráfico de transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b, c e d, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos assimétricos).	51
4.13	Gráfico de transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b e c, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos simétricos).	52

Sumário

Agradecimentos	VI
Resumo	VIII
Abstract	IX
Lista de Figuras	XII
1 Introdução	2
1.1 Nanoestruturas	2
1.2 Descrição do Grafeno	5
1.2.1 Átomos de Carbono e Hibridização	6
1.2.2 A Estrutura Cristalina	11
1.3 Escopo e organização da dissertação	13
2 Fundamentação Teórica	14
2.1 Método <i>tight-binding</i>	14
2.1.1 Funções de Wannier	15
2.1.2 O hamiltoniano <i>tight-binding</i>	17
2.2 Estrutura Eletrônica	20
2.2.1 Relação de Dispersão	20
2.2.2 Densidade de Estados	23
2.3 Função de Green Fora do Equilíbrio	24
2.4 Transporte Eletrônico	29
2.5 POAV – π -orbital axis vector (vetor axial do orbital π)	31

2.6 Geometria Catenoidal	37
3 Metodologia	39
4 Resultados	41
4.1 Estrutura	41
4.2 Relação de Dispersão	42
4.3 Densidade de Estados	43
4.4 Transmissão e Corrente	45
5 Conclusões	53
Referências Bibliográficas	59

Capítulo 1

Introdução

1.1 Nanoestruturas

Nas últimas décadas tem se tornado evidente o crescimento nos números de cientistas que detiveram seus interesses em estudos de estruturas em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$), ao que denomina-se nanociência, isto é, o estudo das propriedades dos materiais que possuem, pelo menos uma de suas dimensões, o tamanho na escala de poucos nanômetros. Resultados desses estudos que vem sendo realizados por Físicos, Químicos ou Biólogos, por exemplo, tem provado-se promissor, por representar uma fração significativa de prêmios Nobel dos últimos anos, a saber: o nobel de Física de 1994 foi para Bertram N. Brockhouse e Clifford G. Shull, por contribuições pioneiras para o desenvolvimento de técnicas de espalhamento de nêutrons para estudos de matéria condensada; em 2000, metade foi concedido a Zhores I. Alferov e Herbert Kroemer, pelo desenvolvimento de heteroestruturas semicondutoras usadas em alta velocidade e opto-eletrônica; em 2010, foi concedido a Andre Geim e Konstantin Novoselov, pelos experimentos sobre o material bidimensional grafeno; em 2016, foi para David J. Thouless, F. Duncan M. Haldane e J. Michael Kosterlitz, por descobertas teóricas de transições de fase topológicas e fases topológicas da matéria; a metade do nobel de Química de 1998, foi para Walter Kohn, por seu desenvolvimento da teoria da densidade funcional; e, em 2011 foi para Dan Shechtman, pela descoberta de quasicristais (Nobel Prize).

Em uma conferência da *American Physical Society* do Caltech (em 29 de dezembro de 1959) Richard Feynman exprimiu pela primeira vez a ideia da nanotecnologia, uma vez que a manipulação dos átomos já era uma realidade para este período, mas o termo "nanotecnologia" só foi utilizado pela primeira vez em 1974, pelo professor Norio Taniguchi, da Universidade

de Tóquio, para descrever as tecnologias que permitiam a construção de materiais em escala nanométrica. Esse conceito só foi popularizado através da publicação do livro “*Engines Of Creation*” de Eric Drexler, em 1986 (Freitas et al. 2020). Historicamente a Nanotecnologia teve início com a descoberta dos fulerenos em 1985, por Harold Kroto, Richard Smalley e Robert Curl¹. Em seguida, em 1991, Sumio Iijima conseguiu produzir em laboratório o nanotubo de múltiplas camadas² (*multi-walled nanotubes* - MWNT) e pouco depois, com a colaboração de Toshinari Ichihashi, em 1993, produziu o nanotubo de uma única camada³ (*single-wall nanotubes* - SWNT) (Gonçalves 2008).

Com base nas informações acima, apresentamos na Fig. 1.1 uma escala temporal de alguns marcos na evolução, do que tange a nanotecnologia e a nanociência, e conseqüentemente os estudos das nanoestruturas.



Figura 1.1: Linha do tempo de alguns acontecimentos importantes para a nanotecnologia, nanociência e os estudos sobre as nanoestruturas.

Para entender e averiguar a estrutura dos materiais acima citados e, também a composição de objetos feitos datados anteriormente aos estudos das nanoestruturas, utiliza-se do microscópio de tunelamento de varredura (*Scanning Tunneling Microscope* - STM), criado em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, o que lhes rendeu a metade do Nobel em Física de 1986. No STM obtemos imagens diretas da superfície do objeto, devido ao seu principio de funcionalidade que realiza o escaneamento da amostra, com ajuste vertical da caneta controlado

¹Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., & Smalley, R. E. (1985). C 60: buckminsterfullerene. *nature*, 318(6042), 162-163.

²Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, 354(6348), 56-58.

³Iijima, S., & Ichihashi, T. (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *nature*, 363(6430), 603-605.

por meio do chamado efeito túnel, que é produzido quando um elétron de um certo átomo passa para outro átomo (Silva 2008). Com as possibilidades deste equipamento, em se observar a formação das nanoestruturas, fortaleceu-se o interesse dos cientistas em estudá-las, assim como também o potencial de aplicabilidade dessas nanoestruturas, dos quais é possível citar o processo de catálise, o armazenamento de energia, tal como células de combustível e bateria de lítio, sondas, sensores e atuadores para imagem molecular, transistores, memórias, dentre outros dispositivos nanoeletrônicos (Gonçalves 2008). Na Fig. 1.2 são mostradas algumas das nanoestruturas conhecidas na literatura.

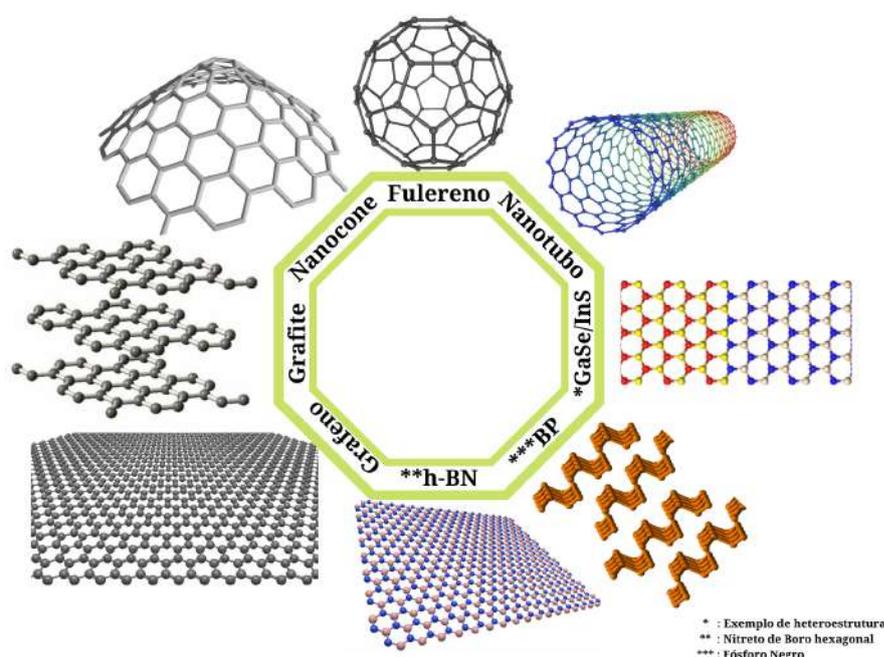


Figura 1.2: Estrutura de algumas nanoestruturas conhecidas: fulereno, nanocone, nanotubo, grafite, heteroestrutura, grafeno, fósforo negro e nitreto de boro hexagonal. Fonte: Agrupamento adaptado de (Andrade; Cox e Hill 2018; Marciano 2016; LQES 2009; Cheng et al. 2018; Wikimedia).

Entre as nanoestruturas que vêm sendo descobertas, podemos destacar o grafeno que, como mencionado anteriormente, foi obtido pela primeira vez por Andre Geim e Konstantin Novoselov em 2004, esse material é um alótropo do carbono extraído do grafite. Desde a antiguidade já se conhecia o diamante e o grafite (estruturas tridimensionais), com a descoberta dos fulerenos (zero-dimensionais) e os nanotubos (unidimensionais), físicos e químicos focaram sua atenção em estruturas alótropas do carbono na forma bidimensional, que estavam visivelmente ausentes às tentativas de sua observação experimental (Katsnelson 2007), até 2004. O grafeno apresenta uma estrutura planar, com arranjos hexagonais de átomos de carbono e é considerado o precursor no estudo de estruturas em duas dimensões. A sua obtenção experimental também possibilitou a criação de pontos quânticos, nanofitas e vários outros "derivados" (Guassi 2010).

1.2 Descrição do Grafeno

Presente na natureza em muitas formas alotrópicas, o carbono é um elemento muito importante, pela sua versatilidade em realizar ligações químicas, com a capacidade de formar compostos totalmente diferentes, tanto na estrutura quanto nas propriedades. O carbono é o primeiro elemento químico da família IV-A e o sexto elemento da tabela periódica, possuindo então seis elétrons na configuração $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$ dos orbitais atômicos. No seu estado fundamental, a distribuição eletrônica é, 2 elétrons preenchem a camada interna $1s$, mais próxima ao núcleo fortemente ligados a ele tornando-se irrelevante para reações químicas, e os outros 4 elétrons ocupam as camadas externas dos orbitais $2s$ e $2p$, na banda de valência. Devido à baixa diferença de energia dos níveis $2s$ e $2p$ no carbono, as funções de onda eletrônica desses quatro elétrons podem misturar-se entre si, alterando as configuração dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$, aumentando a energia de ligação do átomo com os seus vizinhos. A esses orbitais denominamos de orbitais híbridos (Gharekhanlou e Khorasani 2011; Gonçalves 2008).

O grafeno é um material constituído apenas de átomos de carbono, dispostos em uma rede do tipo favo-de-mel, que apresenta três elétrons ligados covalentemente em um plano xy , formando um ângulo entre eles de 120° , e ligações σ com os elétrons do átomo vizinho, que originam a rede hexagonal do grafeno. O outro elétron se encontra no orbital $2p_z$ que fica alinhado na direção z , o chamado estado π , se encontra fracamente ligado ao núcleo e assim, pode saltar facilmente para átomos vizinhos. Dessa forma, é o único que apresenta relevância nas propriedades de transporte (Guassi 2010; Cadore 2013). A Fig. 1.3 mostra um modelo esquemático dos orbitais sp que são responsáveis pelas ligações, no plano xy .

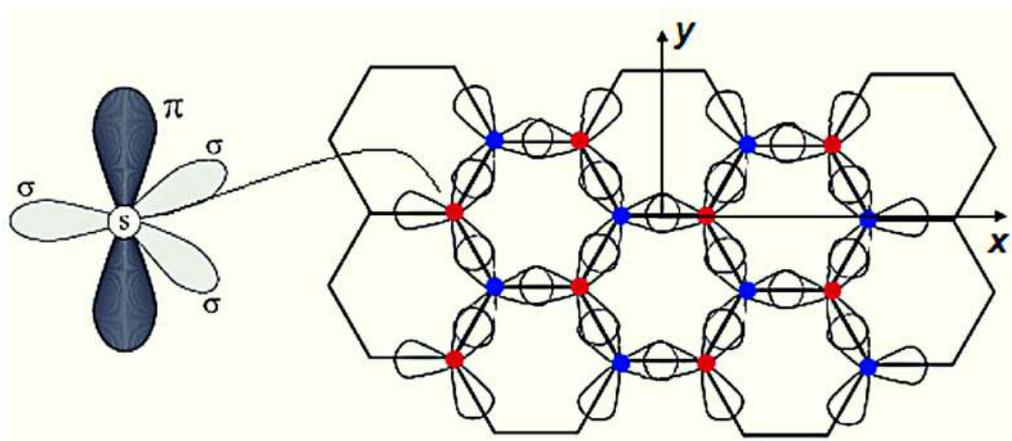


Figura 1.3: Esquema dos orbitais sp , com uma vista superior do grafeno no plano xy . Fonte: (Cadore 2013).

As forças de Van der Waals, que são fracas, são responsáveis pelas ligações entre as camadas do grafeno que formam o grafite, o que explica porquê as camadas do grafite deslizam umas sobre as outras, sob aplicação de uma força externa. O comprimento da ligação entre carbonos no grafeno é de $1,42\text{\AA}$ (Gonçalves 2008; Silva et al. 2018; Saito et al. 1998).

O grafeno, é bastante interessante fisicamente por ser o primeiro cristal verdadeiramente 2D já observado na natureza; ele possui uma estrutura eletrônica única, diferente de tudo que já se conhecia. Além disso, devido à sua dispersão linear a baixas energias os elétrons comportam-se como férmions sem massa (Fuchs e Goerbig 2008; Guassi 2010). Apenas o grafeno e, para uma boa aproximação, a bicamada de grafeno, possui espectros eletrônicos simples: ambos são semicondutores de *gap* zero (também chamados de semimetais de sobreposição zero) com um tipo de elétron e um tipo de *gap*. Do ponto de vista de suas propriedades eletrônicas, o grafeno é um semicondutor de *gap* zero (Geim e Novoselov 2010).

1.2.1 Átomos de Carbono e Hibridização

Hibridização *sp*

A hibridização *sp* ocorre quando a função de onda do elétron nos orbitais *s* e *p* se sobrepõem, isto é, quando combinamos os estados $2s$ e $2p$. Assim sendo, enquanto os orbitais *p* puros fazem ligações π , os orbitais híbridos *sp* realizarão duas ligações σ , formando estados de elétrons que têm metade da característica de $2s$ e metade de $2p$. As possibilidades de ocorrerem essas ligações é quando, o átomo de carbono realiza duas ligações duplas ou quando realiza uma ligação simples e uma tripla (Silva et al. 2018; Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Um estado com peso igual de ambos os estados dos elétrons originais é obtido pelas combinações simétricas e anti-simétricas, então, a densidade eletrônica dos orbitais hibridizados terá a forma de um ∞ , mas é bem mais alongado na direção $+x$ ($-x$) para os estados $|sp_+\rangle$ ($|sp_-\rangle$) (Fuchs e Goerbig 2008; Saito et al. 1998), como mostrado na Fig. 1.4.

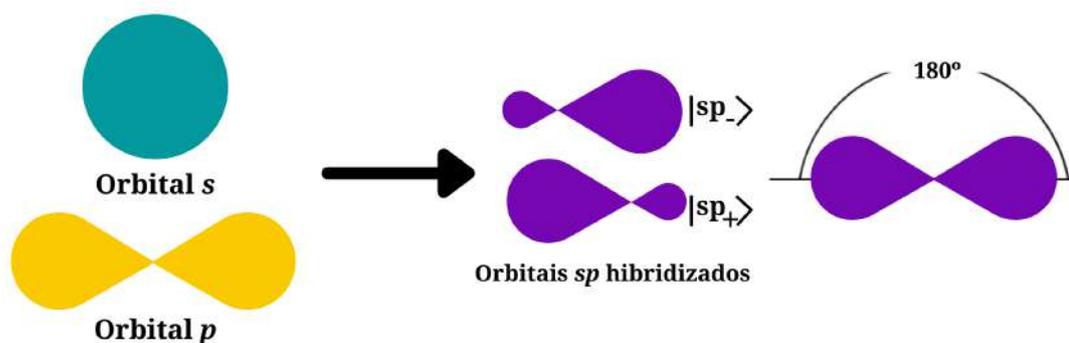


Figura 1.4: Vista esquemática da forma da hibridação sp . À esquerda os orbitais s e p puros e, à direita os orbitais híbridos (estados $|sp_+\rangle$ e $|sp_-\rangle$). Fonte: Adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Do ponto de vista matemático, as combinações simétricas e anti-simétricas são dadas por:

$$|sp_+\rangle = C_1 |2s\rangle + C_2 |2p_x\rangle, \quad (1.1a)$$

$$|sp_-\rangle = C_3 |2s\rangle + C_4 |2p_x\rangle, \quad (1.1b)$$

De posse das condições de ortonormalidade:

$$\langle sp_+ | sp_- \rangle = 0, \quad \langle sp_+ | sp_+ \rangle = 1, \quad \langle sp_- | sp_- \rangle = 1,$$

as relações entre os coeficientes das Eq.'s 1.1a e 1.1b são:

$$C_1 C_3 + C_2 C_4 = 0, \quad C_1^2 + C_2^2 = 1, \quad (1.2a)$$

$$C_3^2 + C_4^2 = 1, \quad C_1^2 + C_3^2 = 1. \quad (1.2b)$$

Resultando em $C_1 = C_2 = C_3 = 1/\sqrt{2}$ e $C_4 = -1/\sqrt{2}$, então

$$|sp_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle + |2p_x\rangle), \quad (1.3a)$$

$$|sp_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|2s\rangle - |2p_x\rangle). \quad (1.3b)$$

Estes estados energéticos têm uma região de elevada probabilidade de elétrons cada um, e os dois orbitais atômicos estão localizados em frente uns dos outros, centrados no átomo (Gharekhanlou e Khorasani 2011). Essa hibridização tem um papel na formação da molécula de

acetileno ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), onde os orbitais sp sobrepostos dos dois átomos de carbono formam uma forte ligação σ covalente (Fuchs e Goerbig 2008), outro exemplo de composto que apresenta essa hibridização é a molécula de gás cianídrico ($\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$) (Silva et al. 2018).

Hibridização sp^2

A hibridização sp^2 ocorre quando um orbital $2s$ combina-se com dois orbitais $2p$, resultando em três orbitais sp^2 hibridizados. Neste caso, o átomo realiza três ligações σ e uma ligação π , assim, esta hibridização ocorre quando o átomo de carbono realiza uma ligação dupla e duas ligações simples (Silva et al. 2018). Aqui podemos escolher dois estados do orbital $2p$, como $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$, obteremos a hibridização sp^2 planar, isto é, os três orbitais que resultam da hibridização, estão em um plano e fazem ângulos iguais de 120° , apontando para os vértices de um triângulo equilátero. Quando o átomo central do composto, tem ligações com orbitais sp^2 hibridizados, apresenta uma forma trigonal como mostrado na Fig. 1.5 (Gharekhanlou e Khorasani 2011; Fuchs e Goerbig 2008).

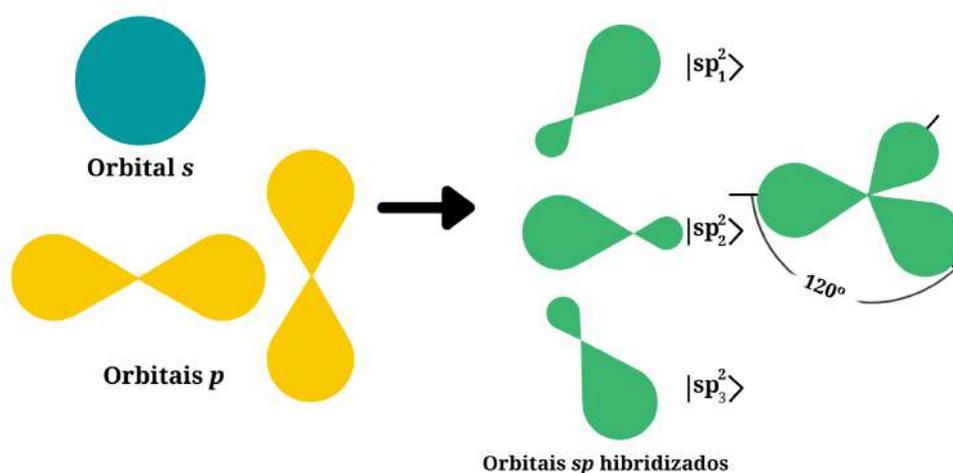


Figura 1.5: Vista esquemática da hibridização sp^2 . À esquerda o orbital s e os dois p , no meio os três orbitais hibridizados e, à direita a forma dos orbitais na ligação. Fonte: Adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Do ponto de vista matemático, os três estados são dados por:

$$|sp_1^2\rangle = C_1 |2s\rangle - \sqrt{1 - C_1^2} |2p_y\rangle, \quad (1.4a)$$

$$|sp_2^2\rangle = C_2 |2s\rangle + \sqrt{1 - C_2^2} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right], \quad (1.4b)$$

$$|sp_3^2\rangle = C_3 |2s\rangle + \sqrt{1-C_3^2} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right]. \quad (1.4c)$$

Usando condições de ortonormalidade, obtemos as seguintes relações entre os coeficientes:

$$C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1, \quad (1.5a)$$

$$C_1 C_2 - \frac{1}{2} \sqrt{1-C_1^2} \sqrt{1-C_2^2} = 0, \quad (1.5b)$$

$$C_1 C_3 - \frac{1}{2} \sqrt{1-C_1^2} \sqrt{1-C_3^2} = 0, \quad (1.5c)$$

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad C_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (1.5d)$$

Portanto, os três estados possíveis se tornam,

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}} |2p_y\rangle, \quad (1.6a)$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right], \quad (1.6b)$$

$$|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}} |2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2} |2p_x\rangle + \frac{1}{2} |2p_y\rangle \right]. \quad (1.6c)$$

Como exemplo da hibridização sp^2 podemos citar, a molécula de benzeno cuja estrutura química foi analisada por August Kekule em 1865. A molécula consiste em um hexágono com átomos de carbono nos cantos ligados por ligações σ e, cada átomo de carbono tem uma ligação covalente com um dos átomos de hidrogênio que se projetam do hexágono de maneira semelhante a uma estrela (Fuchs e Goerbig 2008). Outro exemplo, é o formol (CH_2O), que é um composto orgânico tóxico, onde a dupla ligação é formada por uma ligação σ e uma ligação π , e outras duas ligações simples são ligações σ , fazendo os átomos se alinharem de maneira planar com ângulo de 120° entre si (Silva et al. 2018).

Hibridização sp^3

Essa hibridização sp^3 é formada a partir da sobreposição de um orbital $2s$ e três orbitais $2p$, que combinados formam quatro novos orbitais híbridos sp^3 . Neste caso, os quatro elétrons da camada de valência serão igualmente distribuídos entre os quatro novos orbitais sp^3 hibridizados formando quatro ligações covalentes do tipo σ (Silva et al. 2018). Nos átomos de carbono do

diamante temos orbitais sp^3 hibridizados. Quando os átomos de carbono fazem uso desse tipo de hibridização, as quatro ligações em torno de cada átomo de carbono apontam para os vértices de um tetraedro regular e formam ângulos de $109,5^\circ$ entre eles (Gharekhanlou e Khorasani 2011; Saito et al. 1998). Na Fig. 1.6 temos a representação esquemática da hibridização sp^3 .

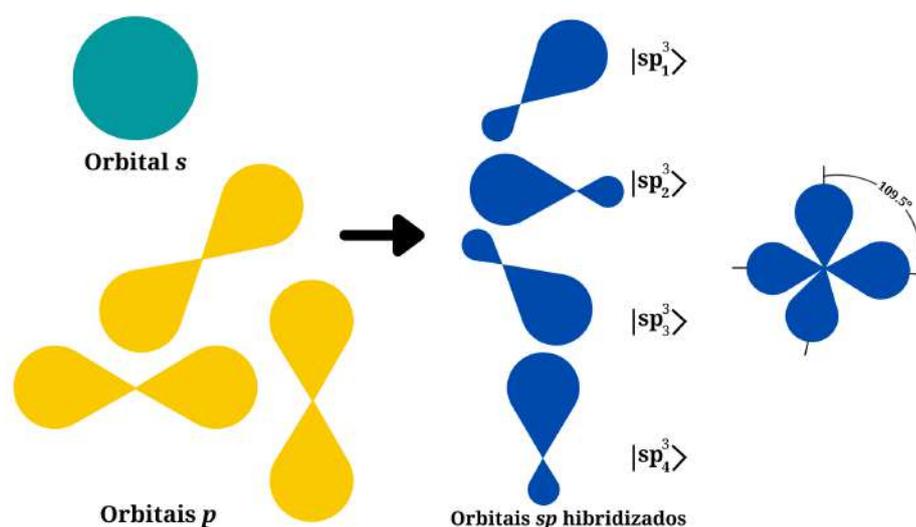


Figura 1.6: Vista esquemática da hibridização sp^3 . À esquerda o orbital s e os três orbitais p , no meio os quatro orbitais hibridizados e, à direita a forma dos orbitais na ligação. Fonte: Adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Usando equações similares às expressões 1.4a–1.4c e cálculos semelhantes aos das seções anteriores, os quatro orbitais sp^3 hibridizados são dados por:

$$|sp_1^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle], \quad (1.7a)$$

$$|sp_2^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle], \quad (1.7b)$$

$$|sp_3^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle], \quad (1.7c)$$

$$|sp_4^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle]. \quad (1.7d)$$

Quando orbitais sp^3 hibridizados são usados para o átomo central na formação da molécula, esta apresenta a forma de um tetraedro, devido à disposição que as ligações dos orbitais se encontram. Um exemplo de hibridização sp^3 é a molécula de metano (CH_4), na qual o carbono realiza quatro ligações σ com os átomos de hidrogênio (Silva et al. 2018; Fuchs e Goerbig 2008; Saito et al. 1998).

1.2.2 A Estrutura Cristalina

Para descrição da estrutura cristalina do grafeno, precisaremos identificar a qual rede de Bravais⁴ ela pertence; mas, considerando-se o modelo da camada de carbono com sua disposição atômica em uma estrutura de geometria de favos-de-mel, essa rede não forma uma rede de Bravais. Do ponto de vista cristalográfico precisará ser descrita por uma rede triangular com dois átomos por célula unitária, identificados como A e B, que são a base da rede e, formam uma rede unitária romboide definida no espaço real pelos vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (Enoki e Ando 2019; Barcelos 2015). O sítio na sub-rede A tem vizinhos mais próximos nas direções nordeste, noroeste e sul, enquanto o sítio na sub-rede B os têm nas direções norte, sudoeste e sudeste (Fuchs e Goerbig 2008), representados na Fig. 1.7.

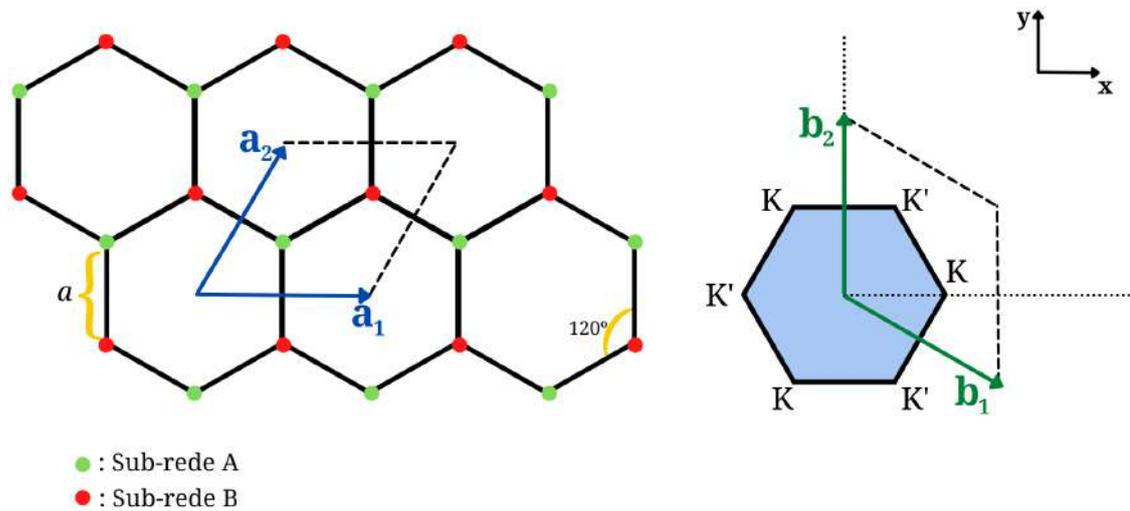


Figura 1.7: À esquerda: rede favo-de-mel do grafeno, identificando os sítios das sub-redes A e B e, os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . À direita: primeira zona de Brillouin e os vetores unitários do espaço recíproco (\vec{b}_1 e \vec{b}_2). Fonte: Adaptado de (Guassi 2010).

Os vetores unitários \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são dados em coordenadas cartesianas por:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right), \quad (1.8)$$

onde $a = \sqrt{3}a_{c-c}$, e $a_{c-c} = 1,42\text{\AA}$ é a distância de dois átomos de carbono mais próximos (Barcelos 2015; Gonçalves 2008; Silva et al. 2018).

⁴**Redes de Bravais:** assim nomeadas em homenagem a Auguste Bravais que demonstrou a sua existência em 1848. São as configurações básicas que originam-se da combinação dos sistemas cristalinos com a disposição das partículas (átomos ou aglomerados) em cada uma das células primitivas de uma estrutura cristalina, as quais permitem que, por simples replicação das mesmas, se possa construir o sólido cristalino completo.

Na Fig. 1.7 conhecemos a primeira zona de Brillouin (BZ)⁵ para a rede do grafeno, esta por sua vez apresenta um conjunto de pontos inequivalentes no espaço recíproco, isto é, os pontos que não podem ser conectados uns aos outros por um vetor da rede recíproca, ou então de excitações de rede fisicamente distinguíveis. Fisicamente, todos os sítios da rede recíproca representam vetores de onda equivalentes, qualquer onda (seja uma excitação vibracional na rede ou um pacote de ondas eletrônicas da mecânica quântica) que se propaga na rede com um vetor de onda diferindo por um vetor da rede recíproca tem a mesma fase e é um múltiplo de 2π , devido à relação entre vetores de rede direta e recíproca (Fuchs e Goerbig 2008; Guassi 2010).

A partir do espaço real, por meio de uma transformada de Fourier, podemos escrever os vetores do espaço recíproco \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , que em coordenadas cartesianas são:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right), \quad (1.9)$$

com os seis vértices da primeira BZ, que consistem nos pontos inequivalentes K e K' representados pelos vetores $\pm\vec{K}$, com uma constante de rede de $4\pi/3a$ no espaço recíproco. A condição de ortogonalidade entre vetores de rede direta e recíproca é então

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad (1.10)$$

sendo δ_{ij} o delta de Kronecker, definido como

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & \text{se } i = j \\ 1 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (1.11)$$

⁵A **zona de Brillouin** foi desenvolvida por Léon Brillouin (1889-1969), um físico francês. A primeira zona de Brillouin é definida como a célula unitária do espaço recíproco. Os seus limites são dados pelos planos equidistantes dos pontos da rede recíproca, e tem importância na descrição das ondas que se propagam em um meio periódico e que podem ser descritas a partir das ondas de Bloch.

1.3 Escopo e organização da dissertação

Neste trabalho fizemos o estudo sobre o grafeno com a estrutura de geometria catenoidal, a fim de investigar as propriedades eletrônicas desta estrutura, utilizando do recurso de cálculos computacionais baseados no método da função de Green fora do equilíbrio (transporte não-interagente) em conjunto com o modelo *tight-binding*, obtendo a densidade de estados (local e total), estrutura de bandas e transmissão eletrônica. Neste capítulo fizemos uma introdução da estrutura do grafeno e das características deste sistema. No capítulo 2 apresentaremos brevemente os conceitos teóricos relacionados ao tema deste trabalho, necessários para a análise e compreensão dos resultados obtidos; subdividindo-o nas seguintes seções: 2.1 Método *tight-binding*, 2.2 Estrutura Eletrônica, 2.3 Função de Green Fora do Equilíbrio, 2.4 Transporte Eletrônico, 2.5 POAV– π -orbital axis vectors e 2.6 Geometria Catenoidal. O capítulo 3, mostra um resumo da metodologia que foi utilizada ao longo do trabalho. No capítulo 4, os resultados que obtivemos; e, na sequência são apresentadas as conclusões do trabalho no capítulo 5.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Método *tight-binding*

O Método de *tight-binding* (TB) desenvolvido por Felix Bloch (1928) em sua tese de doutorado, para o estudo de estrutura eletrônicas dos sólidos, é uma versão do método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (Linear Combination of Atomic Orbitals - LCAO) usado na química, para aproximar orbitais moleculares, introduzido por B. N. Finklestein e G. E. Horowitz (Putz 2020). Bloch considerou apenas o orbital atômico s , em 1934 Jones, Mott e Skinner ¹ consideraram diferentes orbitais atômicos (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

O *tight-binding* é um método semi-empírico, computacionalmente rápido e uma ferramenta muito eficaz para descrever o movimento dos elétrons em sólidos. Isto corrobora a que venha a ser utilizado para o estudo de sistemas grandes, onde a célula primitiva apresenta alguns milhares de átomos (Roy 2015). Ele é baseado na representação dos estados quânticos de uma partícula no cristal como uma combinação linear dos orbitais localizados sobre os sítios atômicos (Silva et al. 2013).

O TB é uma abordagem que nos permite o cálculo de estrutura de bandas, usando um conjunto aproximado de funções de onda com base na superposição destas para átomos isolados localizados em cada sítio atômico. Assim, descreve as propriedades de elétrons fortemente ligados em sólidos (Gharekhanlou e Khorasani 2011). A função de onda (ψ) do elétron de um determinado átomo da estrutura é semelhante à do orbital do átomo livre ao qual o elétron pertence. À medida que subimos nos níveis atômicos (s , p , d e f), o número de estados

¹Jones H, Mott NF, Skinner HW. *A theory of the form of the x-ray emission bands of metals*. **Physical Review**. 1934 Mar; 45(6); p.379.

degenerados aumenta. É um método muito conveniente e transparente para a descrição de estruturas eletrônicas em moléculas e sólidos (Lima 2018). Neste sentido, lidamos com casos em que a sobreposição das funções de onda atômica seja suficiente para requerer correções à figura de átomos isolados, mas não para tornar a descrição atômica completamente irrelevante. É muito útil descrever as bandas de energia que surgem de subníveis d , parcialmente preenchidos de átomos de metal de transição, e descrever a estrutura eletrônica de isolantes (Ashcroft e Mermin 1976).

Para caracterização de um sistema no modelo TB, discretizamos o hamiltoniano da rede, de modo que todos os seus sítios representem apenas um átomo, ou uma região com alguns átomos, mas que deva ser pequena em comparação às características físicas relevantes (Lima 2018). Um potencial $v(\vec{r} - \vec{R}_i)$ é criado em cada sítio i da rede de Bravais, o potencial total é dado por $V(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}_i} v(\vec{r} - \vec{R}_i)$ e o elétron do nível mais alto (a camada mais externa) está sujeito a este potencial. O elétron pode saltar para átomos vizinhos e, assim visitar toda a estrutura. Se a sobreposição e o salto são pequenos, cada uma das faixas de energia permitidas será formada a partir dos mesmos autoestados locais entre as bandas e estados localizados. Quando se aumenta o parâmetro de salto, a banda se torna mais ampla e eventualmente se sobrepõe à próxima banda (Itzykson e Zuber 2012). Ilustramos toda esta descrição na Fig. 2.1:

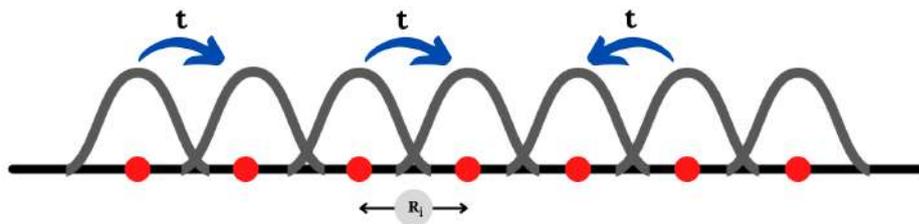


Figura 2.1: Cadeia monoatômica com átomos idênticos (vermelho), com seu respectivo potencial $v(\vec{r} - \vec{R}_i)$, igualmente espaçados por \vec{R}_i e, os termos de *hopping* t apresentado na Eq. 2.4.

2.1.1 Funções de Wannier

Usamos as funções de Wannier para descrever fenômenos nos quais devemos considerar a localização dos elétrons, ou seja, precisamos representar uma função de onda periódica na rede recíproca, que seja função do vetor de onda \vec{k} para um vetor posição \vec{r} fixo. Se tomarmos a expansão em série de Fourier em ondas planas com vetores de onda na rede recíproca da rede

recíproca (a rede direta), definimos:

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_i(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde \vec{R} é a posição do átomo. Cada função de onda ϕ_i tem o papel de função de onda atômica de estado estacionário exato (estado i , com $i = 1, 2, \dots, n$). As funções $\psi_i(\vec{k}, \vec{r})$ são as chamadas funções de Wannier e o somatório na equação se dá sobre todos os vetores da primeira zona de Brillouin e $\frac{1}{\sqrt{N}}$ é um fator de normalização.

As funções de Wannier são definidas para qualquer banda, independente de estarem bem descritas pela aproximação TB, mas se a banda do TB for larga, elas terão pouca semelhança com qualquer das funções de onda eletrônicas para o átomo isolado (Ashcroft e Mermin 1976). A combinação linear das funções de ondas atômicas descreve um conjunto completo de funções de Bloch, de modo que satisfaz as condições do teorema de Bloch dado por,

$$\begin{aligned} \psi_i(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_i(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \sum_{\vec{R} - \vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{a})} \phi_i(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} - \vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{a})} \phi_i(\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})) \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \psi_i(\vec{k}, \vec{r}), \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde utilizamos a condição de limite periódico para os vetores unitários $M \equiv N^{-1/3}$ em cada direção \vec{a}_n ($n = 1, \dots, 3$) (Saito et al. 1998),

$$\phi_i(\vec{k}, \vec{r} + M\vec{a}_n) = \phi_i(\vec{k}, \vec{r}).$$

As funções de Wannier em sítios atômicos ou índices de bandas diferentes, são ortogonais entre si:

$$\int \phi_i^*(\vec{r} - \vec{R}) \phi_{i'}(\vec{r} - \vec{R}') d\vec{r} = \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \delta_{ii'}. \quad (2.3)$$

No método TB procuramos uma solução para a equação de Schrödinger que será construída pela combinação linear dos níveis atômicos centrados em pontos da rede de Bravais e nos pontos de base, as funções de Wannier são localizadas em pontos individuais da rede e representam muito bem as ligações (Silva et al. 2013).

2.1.2 O hamiltoniano *tight-binding*

Com o método TB lidamos com caso em que há sobreposição das funções de onda atômicas, sendo cada uma dessas funções de onda associada a átomos bem localizados nos sítios i como base do estado $|\psi\rangle = \sum_i |i\rangle$ (Gomes e Moraes 2021). Essa sobreposição é suficiente para requerer correções à figura de átomos isolados, porém não torna a descrição atômica completamente irrelevante. A equação que descreve o hamiltoniano do modelo *tight-binding* neste trabalho, pode ser escrita como:

$$H_{TB} = \sum_i \varepsilon_i |i\rangle\langle i| + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} t_{ij} |i\rangle\langle j|, \quad (2.4)$$

onde ε_i é a energia do sítio atômico, a qual representa a energia necessária para um elétron ocupar o sítio $|i\rangle$; e t_{ij} é o parâmetro de *hopping*, o qual descreve a transição do elétron do sítio $|j\rangle$ para o sítio $|i\rangle$, ou seja, é a energia mínima que o elétron necessita para saltar de um sítio para outro.

O hamiltoniano no modelo TB pode ser representado em forma de matriz, onde os elementos da diagonal principal são as energias (ε) dos sítios atômicos e as energias de *hopping* ocupam a diagonal acima e abaixo da principal, referentes aos primeiros átomos vizinhos.

$$H_{TB} = \begin{bmatrix} \varepsilon & -t & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ -t & \varepsilon & -t & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & -t & \varepsilon & -t & \cdots & 0 \\ \vdots & & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \cdots & 0 & -t & \varepsilon & -t \\ 0 & \cdots & 0 & 0 & -t & \varepsilon \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

Dessa forma lidaremos com um problema de cálculo de autovalores e autovetores (Ribeiro et al. 2020).

A fim de resolvermos este problema, partiremos da equação de Schrödinger independente do tempo

$$H |\Psi_j\rangle = E_j |\Psi_j\rangle, \quad (2.6)$$

onde os autoestados $|\Psi_{j'}\rangle$ são expressos como uma combinação linear das funções de Wannier ψ_i , sendo que podemos associá-las a estados no espaço de Hilbert por

$$\psi_i(\vec{k}, \vec{r}) \Rightarrow |\psi_i\rangle.$$

Dessa forma,

$$|\Psi_{j'}\rangle = \sum_{j=1}^n c_{j'j} |\psi_j\rangle, \quad (2.7)$$

e portanto

$$H \sum_{j=1}^n c_{j'j} |\psi_j\rangle = E_{j'} \sum_{j=1}^n c_{j'j} |\psi_j\rangle. \quad (2.8)$$

Para o j' -ésimo autovalor da energia $E_{j'}$ ($j' = 1, 2, 3, \dots, n$), determinamos de forma análoga à Eq. 2.7 os autoestados duais $\langle\Psi_{j'}|$ como

$$\langle\Psi_{j'}| = \sum_{i=1}^n c_{j'i}^* \langle\psi_i|, \quad (2.9)$$

que aplicados à esquerda da equação (2.8) leva a

$$\begin{aligned} \sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} \langle\psi_i| H |\psi_j\rangle &= E_{j'} \sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} \langle\psi_i| \psi_j\rangle \\ E_{j'} &= \frac{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} \langle\psi_i| H |\psi_j\rangle}{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} \langle\psi_i| \psi_j\rangle}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Seja $\langle\psi_i| \psi_j\rangle = S_{ij}$, que é conhecida como matriz de sobreposição (*overlap*),

$$S_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ s & \text{se } i \text{ e } j \text{ são vizinhos} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.11)$$

e $\langle \psi_i | H | \psi_j \rangle = H_{ij}$, que corresponde à matriz de *hopping*,

$$H_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_i & \text{se } i = j \\ -t & \text{se } i \text{ e } j \text{ são vizinhos} \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.12)$$

portanto,

$$E_{j'} \equiv \frac{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} S_{ij}}. \quad (2.13)$$

Quando se fixam os valores das matrizes S_{ij} e H_{ij} , o coeficiente $c_{j'i}^*$ é otimizado de forma a minimizar a energia $E_{j'}$. Tomamos a derivada parcial para $c_{j'i}^*$, enquanto mantemos $c_{j'j}$ constante, para o mínimo local da energia,

$$\frac{\partial E_{j'}}{\partial c_{j'i}^*} = \frac{\sum_{i,j=1}^n c_{j'j} H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} S_{ij}} - \frac{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} H_{ij}}{\left(\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} S_{ij} \right)^2} \sum_{i,j=1}^n c_{j'j} S_{ij} = 0 \quad (2.14)$$

$$\sum_{i,j=1}^n c_{j'j} H_{ij} - \frac{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} H_{ij}}{\sum_{i,j=1}^n c_{j'i}^* c_{j'j} S_{ij}} \sum_{i,j=1}^n c_{j'j} S_{ij} = 0$$

$$\sum_{i,j=1}^n c_{j'j} H_{ij} - E_{j'} \sum_{i,j=1}^n c_{j'j} S_{ij} = 0, \quad (2.15)$$

ou podemos expressar por:

$$[H - E_{j'} S] c_{j'j} = 0. \quad (2.16)$$

Se a inversa da matriz $[H - E_{j'} S]$ existir, multiplicando os dois lados da Eq. 2.16 por $[H - E_{j'} S]^{-1}$ obtemos $c_{j'j} = 0$, o que significa que não existe função de onda na estrutura (este é o caso trivial). As autofunções somente existem se a matriz inversa não existir, de acordo com a

condição,

$$\det[H - ES] = 0, \quad (2.17)$$

que é conhecida como equação característica de grau n , a qual dá soluções de todos os n autovalores de $E_{j'}$ ($j' = 1, 2, \dots, n$).

2.2 Estrutura Eletrônica

2.2.1 Relação de Dispersão

Nos alótropos de carbono (exceto o diamante), os elétrons de valência que são importantes para o transporte eletrônico são os elétrons π , nos fornecendo informações importantes para compreender a estrutura eletrônica ou bandas de energia desses materiais (Saito et al. 1998). Para obter os autovalores de energia $E_{j'}$ do elétron, resolvemos a equação secular (Eq. 2.17); com o método *tight-binding* procederemos da seguinte maneira:

- Identifica-se a célula unitária e os seus vetores \vec{a}_i , que permite especificar as coordenadas dos átomos na célula e selecionar os n orbitais atômicos que são considerados no cálculo. Para o caso do grafeno temos que esses vetores são dados por (Eq. 1.8):

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{a}{2} \right), \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{a}{2} \right). \quad (2.18)$$

- Especifica-se a zona Brillouin e os vetores da rede recíproca \vec{b}_i , que permite identificar as direções de alta simetria na zona de Brillouin, e pontos \vec{k} ao longo dos eixos de alta simetria, os quais auxiliam-nos a representar graficamente a relação de dispersão. Os vetores da rede recíproca correspondentes a \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , para o grafeno são dados por ²:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \frac{2\pi}{a} \right), \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, -\frac{2\pi}{a} \right). \quad (2.19)$$

- Calcula-se os elementos das matrizes de matriz de *hopping* (H_{ij}) e de *overlap* (S_{ij}).

Neste item, consideraremos os orbitais atômicos dos átomos i e j e, as interações: do próprio átomo (H_{ii} e H_{jj}) e dos três vizinhos mais próximos do átomo j em relação ao átomo i (H_{ij}), denotados por \vec{R}_1, \vec{R}_2 e \vec{R}_3 , como está representado na Fig.2.2,

²Ambos vetores da rede direta (\vec{a}_1 e \vec{a}_2) e da rede recíproca (\vec{b}_1 e \vec{b}_2) são identificados graficamente na Fig. 1.7

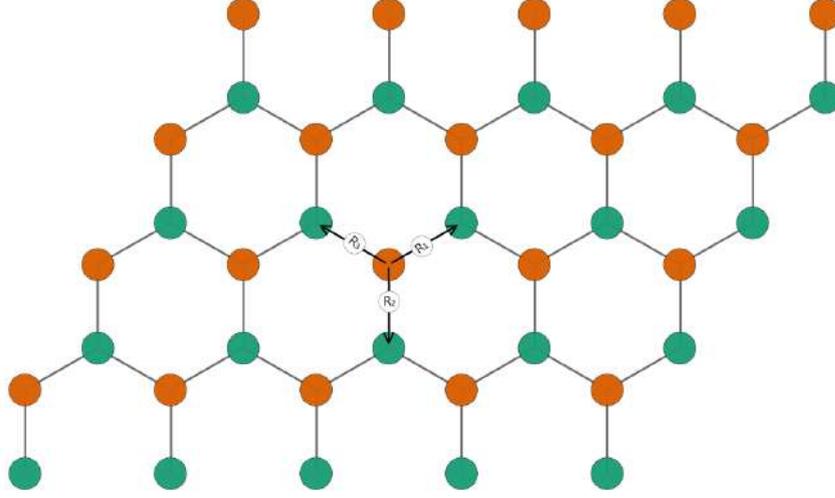


Figura 2.2: Vetores posição dos primeiros vizinhos de um átomo de carbono, na estrutura do grafeno.

Da Eq. 2.12 temos que $H_{ii} = H_{jj} = \varepsilon_{2p}$ é a energia orbital do nível atômico $2p$ e, para H_{ij} construímos as funções de Wannier $|\psi_i\rangle$ e $|\psi_j\rangle$, obtendo

$$H_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{R}, \vec{R}'} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \langle \phi_i(\vec{r} - \vec{R}) | H | \phi_j(\vec{r} - \vec{R}') \rangle. \quad (2.20)$$

Se $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{R}_m$ ($m = 1, 2, 3$), então

$$\begin{aligned} H_{ij} &= t \left(e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_2} + e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_3} \right) \\ &= t f(k), \end{aligned} \quad (2.21)$$

onde t é o termo de *hopping* e $f(k)$ é a função de soma dos fatores de fase de $e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_m}$. Admitindo que os vetores \vec{R}_m são indicados pelos valores (Enoki e Ando 2019; Marino 2017):

$$\vec{R}_1 = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}} \right), \vec{R}_2 = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2\sqrt{3}} \right) \text{ e } \vec{R}_3 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2\sqrt{3}} \right),$$

de modo que $f(k)$ será dado por:

$$f(k) = e^{ik_y \frac{a}{\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_y \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right). \quad (2.22)$$

Para a matriz de sobreposição, na Eq. 2.11, $S_{ii} = S_{jj} = 1$ e $S_{ij} = S_{ji}^* = sf(k)$, quando assumimos a normalização dos vetores de onda. Assim, matricialmente teremos:

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} & tf(k) \\ tf(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{bmatrix}, \quad (2.23)$$

e

$$S = \begin{bmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.24)$$

- Resolve-se a equação secular, para os autovalores $E_{j'}(\vec{k})$ ($j' = 1, \dots, n$), dada por

$$\det[H - ES] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} - E & tf(k) - sf(k) \\ tf(k)^* - sf(k)^* & \varepsilon_{2p} - E \end{bmatrix} = 0, \quad (2.25)$$

resultando nos autovalores da relação de dispersão de energia,

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm tw(\vec{k})}{1 \pm sw(\vec{k})}, \quad (2.26)$$

onde os sinais + no numerador e denominador dão, juntos, a banda de energia da ligação π ; da mesma forma para os sinais – dão a banda de energia da anti-ligação π^* (Saito et al. 1998). A função $w(\vec{k})$ é dada por:

$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}. \quad (2.27)$$

No caso de $s = 0$ (ou seja, no esquema de Slater-Koster), comumente usado como uma aproximação simples para a estrutura eletrônica de uma camada de grafeno, obtemos mais explicitamente a relação de dispersão

$$E(k_x, k_y) = \varepsilon_{2p} \pm t \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right) \right\}^{1/2}. \quad (2.28)$$

Se uma única banda for relevante, é comum escolher $\varepsilon_{2p} = 0$ (Gusmão 2021),

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}. \quad (2.29)$$

Na Fig. 2.3, mostramos as relações de dispersão de energia do grafeno ao longo dos eixos de alta simetria (K , Γ e M), em toda a primeira zona de Brillouin, usando os parâmetros $\varepsilon_{2p} = 0$, $t = -3.033 \text{ eV}$ e $s = 0.129$, a fim de reproduzir o cálculo de primeiros princípios das bandas de energia do grafeno (Saito et al. 1998; Enoki e Ando 2019),

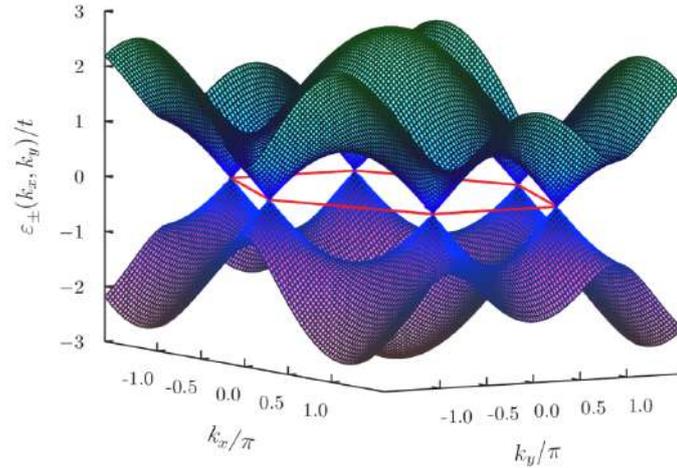


Figura 2.3: Relação de dispersão obtida na aproximação *tight-binding* para o grafeno. Fonte: (Gusmão 2021)

2.2.2 Densidade de Estados

A densidade de estados (DOS) dos elétrons descreve o número de estados do sistema em um determinado intervalo de energia. Esta é uma propriedade muito importante em processos eletrônicos, particularmente em fenômenos de transporte (Herald e Hans 1991). As energias do sistema são obtidas no método *tight-binding* através dos autovalores do hamiltoniano (Eq. 2.23); a densidade dos estados ($D(E)$), por sua vez, será definida de tal forma a fornecer o número de estados de uma partícula entre as faixas de energia E e $E + dE$ (Markos e Soukoulis 2008; Cuevas e Scheer 2010).

Definida a função densidade espectral como sendo:

$$A(E) \equiv 2\pi\delta(E - H), \quad (2.30)$$

a densidade total dos estados (DOS) é obtida pelo seu traço, de modo que,

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} \text{Tr}(A(E))$$

$$D(E) = \sum_i \delta(E - \varepsilon_i). \quad (2.31)$$

No espaço real obtemos em termos das autofunções ψ_i e autoenergias ε_i do hamiltoniano H a relação para função espectral na forma:

$$A(\vec{r}, \vec{R}, E) = 2\pi \sum_i \psi_i(\vec{r}) \delta(E - \varepsilon_i) \psi_i^*(\vec{R}), \quad (2.32)$$

que nos fornece os elementos diagonais da função densidade espectral (salvo o factor 2π), ao que chamamos de densidade local dos estados $D(r, E)$ (LDOS) (Lima 2011; Stegmann 2014).

2.3 Função de Green Fora do Equilíbrio

O formalismo da Função de Green Fora do Equilíbrio – NEGF (Non-Equilibrium Green's Function Formalism) é o recurso utilizado para a análise da propriedade de transporte de diferentes nanocontatos. Ele foi desenvolvido, de forma independente, por Kadanoff e Baym e, Keldysh no início dos anos 1960. Nos fornece a resposta em qualquer ponto – dentro ou fora do condutor (a nanoestrutura, o sistema a ser estudado) devido a excitação em qualquer outro ponto, o que é feito no caso da matriz- S para a resposta em um contato devido a excitação em outro contato (Datta 1997; Cuevas e Scheer 2010).

Para condutores há uma relação entre a função de transmissão e a matriz de espalhamento, a qual é chamada de matriz- S . A função de transmissão é a quantidade que pode descrever o fluxo de corrente através de um condutor. Essa relação é com respeito às amplitudes de entrada nos diferentes contatos (leads). Na figura 2.4 mostramos um sistema hipotético composto pela fonte (em vermelho), o condutor e o dreno (em azul).



Figura 2.4: Modos nas derivações (contatos = fonte e dreno) de um condutor coerente e suas amplitudes de transmissões, representadas por $a_{1,2,3}$ e $b_{1,2,3}$, aproximando-se e se afastando do condutor, respectivamente.

A representação matricial dos coeficientes correspondentes ao sistema da Fig. 2.4 são

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}, \quad (2.33)$$

e os coeficientes da matriz- \mathcal{S} podem ser calculados a partir da equação de Schrödinger (Datta 1997), por

$$\left[E_s + \frac{(i\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$$

$$[\mathcal{S}]\{a\} = \{b\}, \quad (2.34)$$

onde, \vec{A} é o potencial vetor e $U(\vec{r})$ é a energia potencial dentro do condutor.

A função de Green se torna necessária quando incluímos os efeitos das interações: elétron – elétron ou elétron – fônon, as quais dão origem às excitações dentro do condutor e, uma vez que a matriz- \mathcal{S} fornece a resposta devido as excitações dos contatos, podemos relacioná-las de tal forma que,

$$R = G\mathcal{S}, \quad (2.35)$$

sendo R a resposta e G a função de Green. Com um problema do tipo $[E - H_{op}]\psi = \mathcal{S}$, a função de Green correspondente fica na forma

$$G = [E - H_{op}]^{-1}, \quad (2.36)$$

onde $H_{op} = \frac{(i\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m} + U(\vec{r})$ é o operador hamiltoniano.

Para ilustração, consideremos o caso de uma partícula livre em um sistema unidimensional, descrito pelo equação de Schrödinger, com potencial constante U_0 e potencial vetor zero (Cuevas e Scheer 2010; Lima 2011),

$$\left[E - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \right] G(x, x') = \delta(x - x'), \quad (2.37)$$

em $x = x'$ retornamos à equação de Schrödinger, de modo que podemos ver a função de Green

$G(x, x')$ como a função de onda em x resultante de uma excitação aplicada em x' . Fisicamente, é esperado que essa excitação dê origem a duas ondas que viajam para fora do ponto de excitação, com amplitudes A^+ e A^- . Mas também podemos obter como resultado ondas que desaparecem no ponto de excitação, com amplitudes A^+ e A^- , ambos os casos são mostrados na Fig. 2.5,

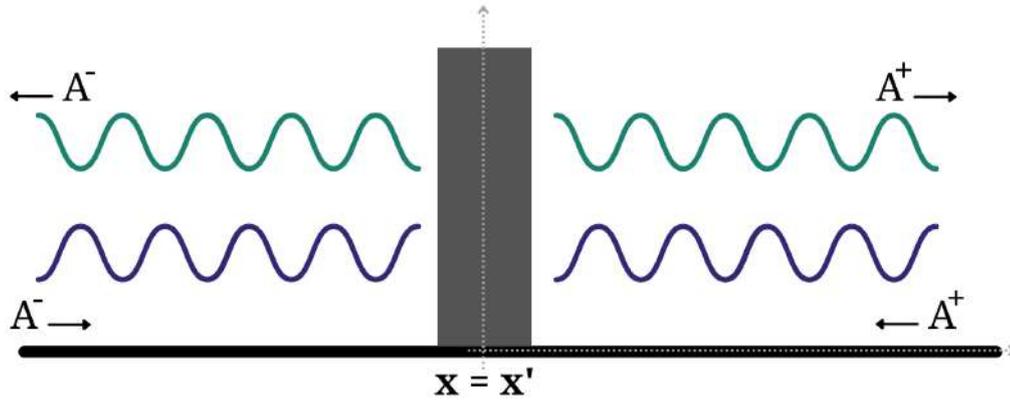


Figura 2.5: Ondas se afastando do ponto de excitação (verde) e, ondas se aproximando do ponto de excitação (azul) localizado em $x = x'$. Fonte: Adaptado de (Santana 2021)

Para ambos os casos, obtemos como solução uma função de Green do sistema, considerando as condições de contorno, as quais são chamadas de função de Green retardada (as ondas viajam para fora do ponto de excitação) e avançada (as ondas viajam para o ponto de excitação), dadas respectivamente por:

$$G^R(x, x') = -\frac{i}{\hbar v} e^{ik|x-x'|}, \quad (2.38)$$

$$G^A(x, x') = \frac{i}{\hbar v} e^{-ik|x-x'|}. \quad (2.39)$$

A fim de incorporar as condições de contorno na própria equação (2.37) torna-se necessário acrescentar uma parte infinitesimal à energia, de tal maneira que $E \rightarrow E \pm i\eta$, é a função de Green retardada para o sinal de mais e a função avançada para o sinal de menos. Ficando então as equações para a função de Green retardada e para a avançada, respectivamente, dadas por

$$\left[E + i\eta - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] G^R(x, x') = \delta(x - x'), \quad (2.40a)$$

$$\left[E - i\eta - U_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] G^A(x, x') = \delta(x - x'), \quad (2.40b)$$

ou ainda,

$$G^R = [E + i\eta - H_{op}]^{-1}, \quad (2.41a)$$

$$G^A = [E - i\eta - H_{op}]^{-1}. \quad (2.41b)$$

Em um sistema com N partículas não interagentes, a função de onda que o descreverá é dada por uma combinação linear de produtos de funções de onda de uma única partícula, que deve obedecer às regras de comutação da estatística determinada por seus spins, ou seja, à estatística de Fermi-Dirac, que obedece ao princípio de exclusão de Pauli, e dá-se a existência de um nível de Fermi (E_F). Ao conectar o monossistema a uma fonte (S) e a um reservatório de drenagem (D), os quais se apresentam em equilíbrio e são caracterizados pela distribuição de Fermi $f_{S/D} \equiv f(E - \mu_{S/D})$, onde $\mu_{S/D}$ é o potencial químico, para estudar o transporte de elétrons através do nanossistema, podemos descrevê-los (fonte/dreno) pelos hamiltonianos $H_{S/D}$, de tal forma que (Stegmann 2014; Bell 2015),

$$(E - H_S + i\eta) |\phi_S\rangle = |Q_S\rangle \quad (2.42a)$$

$$(E - H_D + i\eta) |\phi_D\rangle = |Q_D\rangle, \quad (2.42b)$$

onde E é uma variável independente que dá a energia das excitações das fontes externas. $|\phi_{S/D}\rangle$ representa a extração de elétrons do contato, enquanto $|Q_{S/D}\rangle$ representa a reinjeção de elétrons de fontes externas.

O nanossistema é conectado aos reservatórios por matrizes de acoplamento τ_S e τ_D , onde S e D indicam fonte e dreno, respectivamente. Os estados nos reservatórios transbordam e excitam os estados no nanossistema, que por sua vez também excita estados $\chi_{S/D}$ nos reservatórios, gerando a seguinte equação de Schrödinger:

$$\begin{pmatrix} (E - H_S + i\eta) & -\tau_S^+ & 0 \\ -\tau_S & E - H_{op} & -\tau_D \\ 0 & -\tau_D^+ & (E - H_D + i\eta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_S + \chi_S \\ \psi \\ \phi_D + \chi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_S \\ 0 \\ Q_D \end{pmatrix}. \quad (2.43)$$

Para

$$|\chi_S\rangle = G_S \tau_S^+ |\psi\rangle \quad (2.44a)$$

$$|\chi_D\rangle = G_D \tau_D^+ |\psi\rangle, \quad (2.44b)$$

retornamos às expressões (2.42), onde

$$G^S \equiv [E + i\eta - H_S]^{-1}, \quad (2.45a)$$

$$G^D \equiv [E - i\eta - H_D]^{-1}, \quad (2.45b)$$

são as funções de Green dos reservatórios.

A parte do nanossistema da função do Green, correspondente à segunda expressão obtida da eq. (2.43), pode ser escrita em termos das auto-energias (Paulsson e Brandbyge 2007), dadas por

$$\Sigma_S \equiv \tau_S G_S \tau_S^+, \quad (2.46a)$$

$$\Sigma_D \equiv \tau_D G_D \tau_D^+. \quad (2.46b)$$

Assim, definimos então a função de Green do nanossistema acoplado na forma (Stegmann 2014; Stegmann et al. 2020; Datta 2000; Bell 2015)

$$G \equiv (E - H - \Sigma_S - \Sigma_D)^{-1}, \quad (2.47)$$

onde E é a energia de partícula única dos elétrons injetados, H é o Hamiltoniano *tight-binding* e $\Sigma_{S,D}$ as auto-energias que descrevem o efeito dos contatos ligados a uma fonte S (esquerda da Fig. 2.6) e a um reservatório de drenagem D (direita da Fig. 2.6).

Definindo a matriz de alargamento como

$$\Gamma \equiv i(\Sigma - \Sigma^+), \quad (2.48)$$

obtemos a função espectral do nanossistema, dada por

$$A \equiv i(G - G^+), \quad (2.49)$$

que fornece a densidade de estados nos reservatórios. Tomando as funções G e G^+ da Eq. 2.47, temos

$$A = A_1 + A_2, \quad (2.50)$$

onde $A_{1/2} \equiv G \Gamma_{S/D} G^+$, que dá a densidade de estados para elétrons de S/D .

Em se tratando de um sistema semi-infinito, a matriz do hamiltoniano *tight-binding*

deve corresponder à uma matriz semi-infinita, de modo que sua diagonalização não será dada por $|k\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \sin(kj) |j\rangle$, como é feito no caso da matriz infinita. Uma vez que estamos lidando com a aproximação dos primeiros vizinhos, usamos um artifício para obter apenas a função de Green na superfície de contato: a interação entre o dispositivo e os reservatórios será diferente de zero apenas para os átomos mais próximos. Obtemos então a chamada função de Green da superfície, dada por:

$$G_{ij}(E) = \frac{2}{M+1} \sum_{j=1}^M \sin\left(\frac{\pi ik}{M+1}\right) \sin\left(\frac{\pi jk}{M+1}\right) G'_{kk}, \quad (2.51)$$

com $i, j = 1, 2, \dots, M$, onde M é o tamanho da superfície e G'_{kk} é dado por:

$$G'_{kk}(E) = \begin{cases} x_k + \sqrt{x^2 - 1} & \text{para } x_k \leq -1 \\ x_k - i\sqrt{1 - x^2} & \text{para } |x_k| < 1 \\ x_k - \sqrt{x^2 - 1} & \text{para } x_k \geq 1 \end{cases} \quad (2.52)$$

com $x_k = \frac{E}{2} - \cos\left(\frac{\pi k}{M+1}\right)$.

2.4 Transporte Eletrônico

As propriedades de transporte eletrônico em condutores de escala atômica têm sido investigadas intensamente nas últimas décadas (Paulsson e Brandbyge 2007). Em se tratando do contexto das junções moleculares, no final da década de 1980, Sautete Joachim fez uso da abordagem de *tight-binding* para calcular a corrente e a condutância de junções de molécula única; em meados da década de 1990, Datta e colaboradores empregaram a mesma abordagem TB para descrever as características de corrente-tensão de diferentes moléculas orgânicas e para estabelecer uma comparação detalhada com os experimentos (Cuevas e Scheer 2010)

Uma abordagem teórica cada vez mais popular para calcular essas propriedades de transporte é o formalismo da função de Green fora do equilíbrio (NEGF), normalmente usado em combinação com o *tight-binding*. Com essa abordagem, é simples calcular a matriz de Green de uma partícula, incluindo o acoplamento dos eletrodos, introduzindo as auto-energias. A função do Green é, portanto, a entidade fundamental nestes cálculos, e os estados de espalhamento

normalmente não são considerados (Paulsson e Brandbyge 2007; Datta 1997).

Consideramos agora um sistema onde contatos estão acoplados nas extremidades do dispositivo (nanoestrutura), como representado na Fig. 2.6.

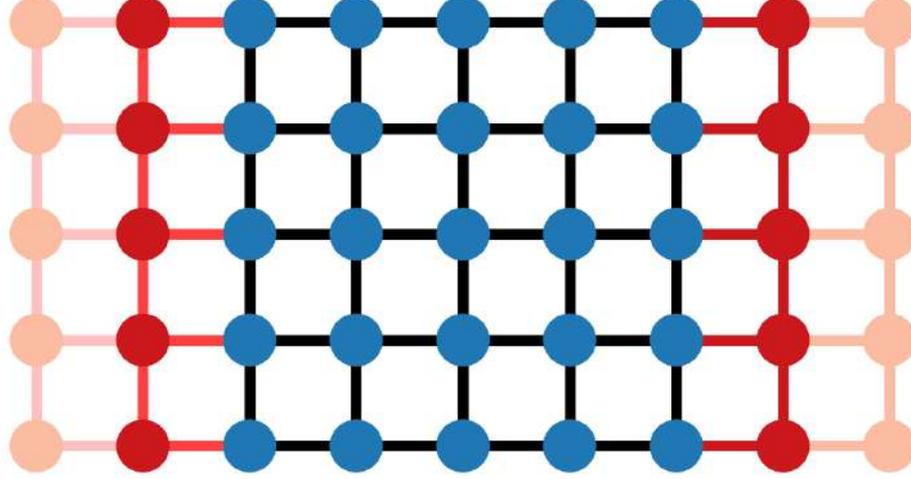


Figura 2.6: O sistema genérico de contatos que une a esquerda (L) e direita (R) de uma região intermédia, o dispositivo (D).

Para modelar o sistema, precisamos de uma função de incidência (*inscattering*) da forma $\Sigma^{\text{in}} = \Gamma_S f_S + \Gamma_D f_D$ e de uma função de alargamento $\Gamma_{S,D} = i(\Sigma_{S,D} - \Sigma_{S,D}^\dagger)$ (Gomes e Moraes 2021). Os termos f_S/f_D são as distribuições de Fermi de cada reservatório, dadas por:

$$f_{S/D} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_{S/D}}{k_B T}\right)}, \quad (2.53)$$

sendo, $\mu_{S/D}$ o potencial químico de cada reservatório.

A transmissão entre a fonte e um dos contatos na margem direita, pode ser obtida por (Ernzerhof et al. 2006):

$$T_{S/D} = \text{Tr}(\text{Im}(\Sigma_S) G \text{Im}(\Sigma_D) G^\dagger) \quad (2.54a)$$

$$T_{S/D} \equiv \text{Tr}(\Gamma_S G \Gamma_D G^+). \quad (2.54b)$$

A segunda expressão segue a relação de Fisher-Lee apenas para $S \neq D$. Ou ainda, a probabilidade de transmissão T é obtida tomando-se o modulo quadrado da magnitude dos elementos da matriz- S , ou seja $T_{j \leftarrow i} = |S_{j \leftarrow i}|^2$.

Como resposta, a transmissão gera uma corrente de elétrons, que provém de um determinado contato P com a energia E e que flui do átomo i para o átomo vizinho mais próximo j , sendo calculada por (Stegmann e Szpak 2018; Stegmann e Szpak 2016)

$$I_{ij}^{op} = \frac{ie}{h}[t_{ij}G_{ji}^{in} - t_{ji}G_{ij}^{in}] = \frac{2e}{h}Im[t_{ij}^*G_{ij}^{in}], \quad (2.55)$$

onde G_{ij}^{in} é a função de correlação, dada por

$$G_{ij}^{in} = GIm(\Sigma_S^{in})G^\dagger. \quad (2.56)$$

A soma da corrente I_{ij}^{op} sobre todos os estados de dispersão ortogonais e normalizados de energia, com origem no reservatório de entrada na energia específica, produz a corrente líquida ou a transmissão total. Isto corresponde à fórmula de Landauer (Paulsson e Brandbyge 2007; Bell 2015)

$$I(E) \equiv Tr(I^{op}) = \frac{e}{h}Tr(\Sigma^{in}A - \Gamma G^n) \quad (2.57a)$$

$$I_D(E) = \frac{e}{h}Tr(\Sigma_D^{in}A - \Gamma_D G^n). \quad (2.57b)$$

Por fim, a condutância C de um sistema semi-finito com desordem estática é dada pela relação

$$C = \frac{e^2}{2\pi\hbar}Tr(t^\dagger t), \quad (2.58)$$

sendo t a matriz de transmissão de ambos os reservatórios, à esquerda ou à direita. À princípio, o método mais eficiente para avaliar a matriz de transmissão é calcular a matriz de transferência numa representação de espaço real e depois inverte-la (Fisher e Lee 1981).

2.5 POAV – π -orbital axis vector (vetor axial do orbital π)

Em trabalhos publicado em 1986, Haddon juntamente com Brus e Raghavachari ³ e Scott (Haddon e Scott 1986) apresentaram estudos introduzindo a teoria do vetor axial do orbital π (π -orbital axis vector), ou (POAV), para se estudar fulerenos e o processo de re-hibridização em conjugado não-planar de moléculas. Uma vez que há a "mistura" entre os orbitais s e p , obtiveram assim uma medida teórica para esta situação.

Haddon imaginou que as 3 ligações σ do carbono formavam ângulos iguais entre si e menores que 120° fazendo com que os elétrons se reorganizem em uma estrutura piramidal. Um parâmetro que quantificava esse novo arranjo foi então proposto e chamado de ângulo de

³Haddon, R. C., Brus, L. E., & Raghavachari, K. (1986). *Electronic structure and bonding in icosahedral C60*. Chemical Physics Letters, 125(5-6), 459-464.

piramidação. A esta teoria inicial denominaram POAV1.

A análise POAV tem o poder de fornecer uma descrição mais realista da ligação π para sistemas conjugados não planares e a forma como o sistema σ é re-hibridizado e ajustado para facilitar a manutenção de sobreposição do orbital- π . O método requer apenas parâmetros geométricos da molécula (estrutura) para sua implementação, de modo que tem sido bem-sucedidamente aplicado à discussão da relação de propriedades estruturais para os sistemas com estrutura não-planar (BAI et al. 2013; Haddon 1986).

De acordo com a teoria, o vetor axial do orbital π é definido como o vetor que faz três ângulos iguais ($\theta_{\sigma,\pi}$) às três ligações σ no átomo central, com coordenação três (BAI et al. 2013), como mostra a Fig. 2.7

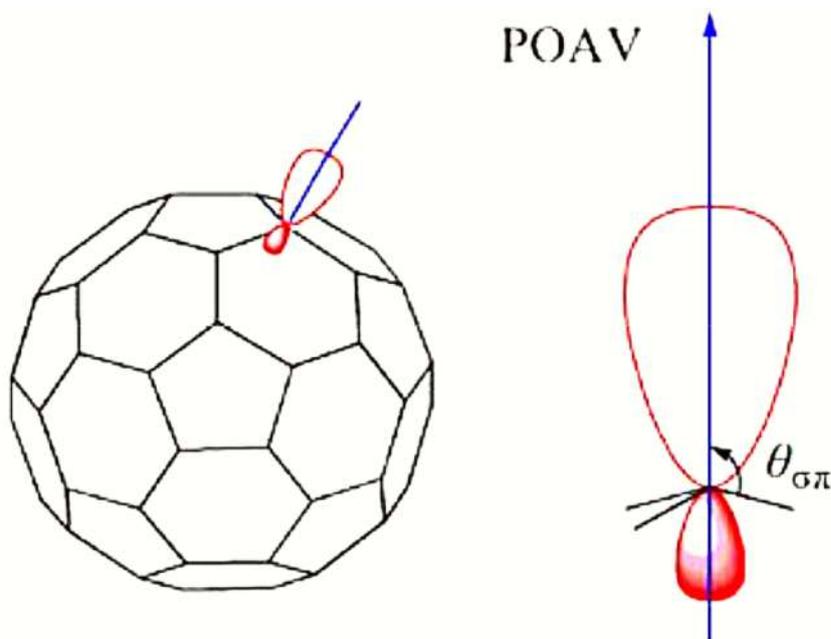


Figura 2.7: POAV Fonte: (BAI et al. 2013).

Geralmente, não é possível que um sistema não-planar atinja a coplanaridade completa e, em muitos casos, essas deformações confirmadas por investigação estrutural, espectroscópica e teórica, tem se notado que esses compostos toleram um desalinhamento dos orbitais π particularmente alto (conforme medido pelo ângulos diedrais (torcionais)), sem extinção da deslocalização cíclica e do caráter aromático (Haddon e Scott 1986).

Considerando-se a hibridização trigonal intermediária entre sp^2 e sp^3 , a qual chamaremos de $s^n p^m$ (com n e m números reais), os orbitais híbridos do carbono podem ser escritos na forma

$$|\chi_1\rangle = A |s\rangle + B |p_z\rangle, \quad (2.59a)$$

$$|\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(B |s\rangle - A |p_z\rangle + \sqrt{2} |p_x\rangle \right), \quad (2.59b)$$

$$|\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(B |s\rangle - A |p_z\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_x\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} |p_y\rangle \right), \quad (2.59ac)$$

$$|\chi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(B |s\rangle - A |p_z\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_x\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} |p_y\rangle \right), \quad (2.59d)$$

onde $A = \sqrt{2} \tan(\theta)$, $B = \sqrt{1 - A^2}$. As hibridizações do orbital- π ($s^m p$) e orbital- σ (sp^n) (grupo médio) são dadas, respectivamente, por

$$m = \frac{A^2}{B^2}, \quad (2.60a)$$

$$n = 3m + 2. \quad (2.60b)$$

Esses orbitais estão representados na Fig. 2.8,

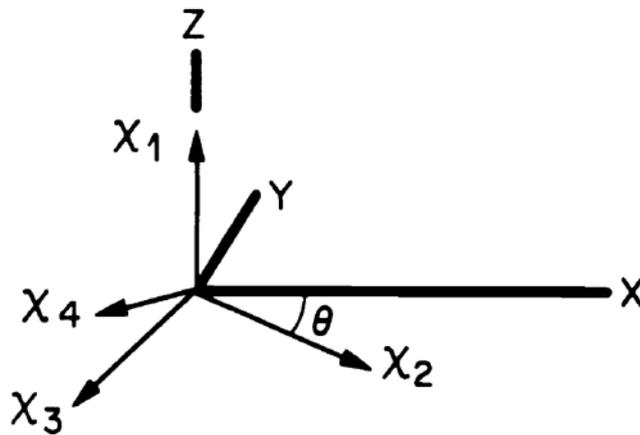


Figura 2.8: Orbitais híbridos $|\chi_i\rangle$ para hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 . $|\chi_1\rangle$ é colinear ao vetor axial do orbital π e é construído de modo a fazer uma inclinação igual para as bordas do ângulo triedral formado por $|\chi_2\rangle$, $|\chi_3\rangle$ e $|\chi_4\rangle$, e definido para se situar ao longo do eixo Z. Fonte: (Haddon e Scott 1986)

O vetor axial do orbital π é obtido diretamente da construção na Fig. 2.8, porém também podemos visualizar a construção de um vetor POAV que faz ângulos iguais a três vetores arbitrários originário de um mesmo ponto, observando primeiramente que são necessários quatro pontos para definir uma esfera, como apresentada na Fig. 2.9.

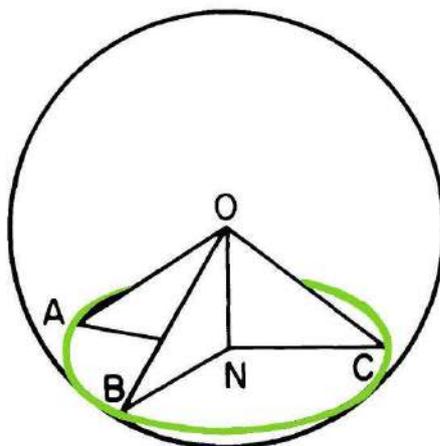


Figura 2.9: Construção do POAV de forma arbitrária. Fonte: Adaptado de (Haddon e Scott 1986)

Consideremos que o átomo em questão está localizado no centro O da esfera de raio arbitrário e denotemos os pontos de interseção das ligações com a superfície da esfera por A, B e C. Os três pontos de interseção com a superfície da esfera definem um círculo (em verde). O vetor que é normal ao plano ABC e passa pelo centro do círculo (N) também intercepta o centro da esfera O. Este vetor é o eixo de um cone reto com vértice O e base ABC e é chamado POAV (Haddon e Scott 1986).

Posteriormente, Haddon e colaboradores consideraram o caso onde as ligações σ podiam formar ângulos e comprimentos quaisquer entre si, respeitando certos limites, permitindo assim a aplicação do método a outros tipos de moléculas, como por exemplo o nanotubo. Este aperfeiçoamento da teoria recebeu o nome de POAV2.

Agora o sistema não-planar a ser considerado, leva em conta os ângulos formados pelos orbitais σ que também apresentam comprimentos arbitrários (esta análise será especificamente útil quando estivermos tratando de um sistema curvo do grafeno). Os orbitais deste sistema assumem a forma

$$|h_1\rangle = N_1(|s\rangle + \lambda_1 |p_1\rangle), \quad (2.61a)$$

$$|h_2\rangle = N_2(|s\rangle + \lambda_2 |p_2\rangle), \quad (2.61b)$$

$$|h_3\rangle = N_3(|s\rangle + \lambda_3 |p_3\rangle), \quad (2.61c)$$

e

$$|h_\pi\rangle = N_\pi(|s\rangle + \lambda_\pi |p_\pi\rangle), \quad (2.62)$$

onde $|h_1\rangle$, $|h_2\rangle$ e $|h_3\rangle$ são os orbitais σ híbridos; $|p_1\rangle$, $|p_2\rangle$ e $|p_3\rangle$ são funções p dirigidas

ao longo dos três eixos para os átomos adjacentes; e, na Eq. 2.62 temos a hibridização (λ_π) e a direção do orbital π ($|p_\pi\rangle$) (Haddon 1986).

As hibridizações são expressas com as informações do orbital p presente nos orbitais- σ (sp^n) e as informações do orbital s presente no orbital- π ($s^m p$), que podem ser obtidos por

$$m = \frac{1}{\lambda_\pi^2}, \quad (2.63a)$$

$$n = \lambda_\sigma^2, \quad (2.63b)$$

com $\sigma = 1, 2, 3$, de modo tal que o conjunto ($|h_1\rangle, |h_2\rangle, |h_3\rangle, |h_\pi\rangle$) é normalizado para sp^3 .

As relações de ortogonalidade entre os híbridos, assumem a forma

$$1 + \lambda_i \lambda_j \cos(\theta_{i,j}) = 0, \quad (2.64)$$

onde $\theta_{i,j}$ são os ângulos entre os eixos orbitais híbridos. Desta expressão, obtemos outras seis equações com seis ângulos, sendo três localizados entre os orbitais σ (θ_{12} , θ_{23} e θ_{31}) e os outros três restantes, localizados entre os orbitais σ e os orbitais π ($\theta_{1\pi}$, $\theta_{2\pi}$ e $\theta_{3\pi}$).

Consideremos agora as relações de ortogonalidade dos orbitais σ expressas por:

$$1 + \lambda_1 \lambda_2 \cos(\theta_{1,2}) = 0, \quad (2.65a)$$

$$1 + \lambda_2 \lambda_3 \cos(\theta_{2,3}) = 0, \quad (2.65b)$$

$$1 + \lambda_3 \lambda_1 \cos(\theta_{3,1}) = 0. \quad (2.65c)$$

Com elas é possível determinar de forma consistente e individualmente as hibridizações do orbital σ por:

$$n_1 = h_1^2 = -\frac{\cos(\theta_{2,3})}{\cos(\theta_{1,2}) \cos(\theta_{3,1})}, \quad (2.66a)$$

$$n_{12} = h_2^2 = -\frac{\cos(\theta_{3,1})}{\cos(\theta_{1,2}) \cos(\theta_{2,3})}, \quad (2.66b)$$

$$n_3 = h_3^2 = -\frac{\cos(\theta_{1,2})}{\cos(\theta_{2,3}) \cos(\theta_{3,1})}. \quad (2.66c)$$

Fazendo

$$Z(\lambda_\sigma) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + \lambda_i^2},$$

de forma que, utilizando a normalização das informações do orbital- s nos quatro híbridos, obtemos a hibridização ($s^m p$) do orbital- π .

$$Z(\lambda_\sigma) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1 + \lambda_i^2} = 1. \quad (2.67)$$

Reorganizando esta expressão, temos que

$$\lambda_\pi^2 = \frac{Z(\lambda_\sigma)}{1 - S(\lambda_\sigma)}, \quad (2.68)$$

e

$$m = \frac{1}{\lambda_\pi^2} = Z(\lambda_\sigma)^{-1} - 1. \quad (2.69)$$

Sejam $x_i \vec{i} + y_i \vec{j} + z_i \vec{k}$ vetores unitários ao longo de p_i ($i = 1, 2, 3$), então podemos escrever o seguinte conjunto homogêneo de equações, que terão como soluções as componentes (x_π, y_π, z_π) do POAV ao longo do orbital p_π ,

$$(x_3 \cos(\theta_{12})x_2 \cos(\theta_{31}))x_\pi + (y_3 \cos(\theta_{12})y_2 \cos(\theta_{31}))y_\pi + (z_3 \cos(\theta_{12})z_2 \cos(\theta_{31}))z_\pi = 0, \quad (2.70a)$$

$$(x_1 \cos(\theta_{23})x_3 \cos(\theta_{12}))x_\pi + (y_1 \cos(\theta_{23})y_3 \cos(\theta_{12}))y_\pi + (z_1 \cos(\theta_{23})z_3 \cos(\theta_{12}))z_\pi = 0, \quad (2.70b)$$

$$(x_2 \cos(\theta_{13})x_1 \cos(\theta_{23}))x_\pi + (y_2 \cos(\theta_{13})y_1 \cos(\theta_{23}))y_\pi + (z_2 \cos(\theta_{13})z_1 \cos(\theta_{23}))z_\pi = 0. \quad (2.70c)$$

O determinante dos coeficientes é nulo e, em geral, é possível obter soluções não-triviais para as componentes de p_π , a partir de POAV2 (Haddon 1986). Assim, utilizaremos a geometria molecular do sistema não-planar a ser estudado, para obtermos informações sobre as hibridizações ($|\lambda_1\rangle, |\lambda_2\rangle, |\lambda_3\rangle, |\lambda_\pi\rangle$) e a orientação do vetor axial do orbital π .

2.6 Geometria Catenoidal

A catenoide é uma superfície mínima, portanto tem a curvatura média⁴ igual a zero em todos os pontos, e de curvatura gaussiana⁵ negativa (Krivoshapko e Ivanov 2015). Foi descoberta por L. Euler (1774) e J. Meusnier (1776). O termo “catenoide” vem de duas palavras, “*catena*” do latim, que significa “corrente” e, “*eidos*” do grego, que significa “forma”. Vêm sendo muito estudada em diversas áreas, desde os estudos de estruturas moleculares com configurações organizadas nesta superfície, e também na avaliação de tensão superficial de materiais.

Uma catenoide é formada pela revolução de uma catenária (curva que assume um formato semelhante a um *C* ou um arco de parábola) em torno de um eixo *z* (Ito e Sato 2010; Krivoshapko e Ivanov 2015), descrita por um cosseno hiperbólico de acordo com a expressão

$$x = a \cosh\left(\frac{z}{a}\right), \quad (2.71)$$

onde *a* é o raio do círculo da cintura (ou garganta) da catenoide, situada no plano *xy* (*z* = 0), apresentado na Fig. 2.10.

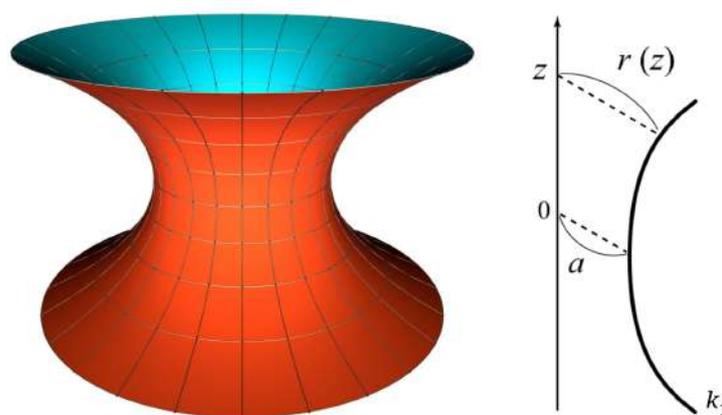


Figura 2.10: À esquerda uma representação da catenoide, à direita uma curva catenária onde estão sinalizados o raio $r(z)$, o raio mínimo a e a curva k_1 . Fonte: Compilado e adaptado de (Ito e Sato 2010; Weber 2019).

Para definição da forma da superfície de um catenoide, são considerados os seguintes

⁴A curvatura média H de uma superfície U é uma característica extrínseca da superfície, no que diz respeito à geometria diferencial. Intuitivamente ela nos diz de que “forma” a superfície está imersa no ambiente espacial, como o espaço euclidiano. Ela é obtida pela média aritmética das curvaturas principais que compõem a superfície. As superfícies de curvatura média nula são chamadas superfícies mínimas (Santos 2019).

⁵A curvatura Gaussiana é uma característica intrínseca da superfície, que não depende de uma escolha particular do sistema de coordenadas, isto é, é invariante quanto a uma troca coordenadas. Ela vem da geometria diferencial e é obtida pelo produto das curvaturas principais da superfície (Tort 2014; Santos 2019).

parâmetros (Azevedo et al. 2021; Dandoloﬀ et al. 2010):

$$x = x(z, \beta) = a \cosh\left(\frac{z}{a}\right) \cos(\beta), \quad (2.72a)$$

$$y = y(z, \beta) = a \cosh\left(\frac{z}{a}\right) \sin(\beta), \quad (2.72b)$$

$$z = z. \quad (2.72c)$$

β é o ângulo tomado do eixo x nas direções do eixo y .

As expressões que determinam as quantidades gaussianas de primeira ordem na teoria das superfícies, que compreendem os coeficientes da forma fundamental da catenoide e suas principais curvaturas, são dadas por

$$A = \cosh\left(\frac{z}{a}\right), \quad (2.73a)$$

$$B = a \cosh\left(\frac{z}{a}\right), \quad (2.73b)$$

$$L = -\frac{1}{a}, M = 0, N = a, F = 0, \quad (2.73c)$$

$$k_2 = -k_1 = \frac{1}{a \cosh^2(z/a)}, \quad (2.73d)$$

sendo k_1 e k_2 as principais curvaturas da superfície.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo apresentaremos a metodologia empregada para a realização de todos os cálculos de simulação dos métodos numéricos/computacionais que foram aplicados durante a realização deste trabalho. Para o estudo das propriedades estruturais, eletrônicas e de transporte do grafeno catenoidal, utilizamos o método *tight-binding*, assim como o método da Função de Green fora do equilíbrio. Os resultados obtidos são oriundos dos cálculos de simulação computacional, utilizando códigos escritos por um dos integrantes do grupo de pesquisa em linguagem *Python 3.8.10*, uma vez que essa linguagem é gratuita, popular e possui uma grande quantidade de bibliotecas científicas.

Para construção da estrutura usamos o Avogadro 2, que é um editor e visualizador de moléculas avançado, contendo um ambiente gráfico que proporciona ao usuário construir, manipular e visualizar os modelos das estruturas dos nanoestruturas, como moléculas, materiais cristalinos, superfícies e polímeros. Avogadro 2 é um aplicativo dependente, assim, é um conjunto de bibliotecas de softwares reutilizáveis, escrito em linguagem de programação C++, usando princípios de modularidade para a máxima reutilização. Ele é uma reescrita da base de código Avogadro, com foco na escala para problemas maiores em química. Utiliza-se da combinação das bibliotecas: kit de ferramentas gráficas Qt; OpenGL para visualização 3D; CMake como o sistema de construção; e Open Babel como a biblioteca química; e é licenciado sob o Licença GNU GPLv2 e tornada abertamente disponível a todos (Hanwell et al. 2012; Sharkey et al. 2013). Assim, pudemos construir simultaneamente as matrizes do Hamiltoniano e de *overlap*, que se fazem necessárias nos nossos estudos e que detêm as informações geométricas e topológicas de cada estrutura. Entre estas estão o alinhamento dos orbitais e como a distância das ligações varia de ponto a ponto da estrutura.

De posse da estrutura montada e dos elementos de cada uma das matrizes do Hamiltoniano e da de *overlap*, empregamos o modelo *tight-binding* com a aproximação dos primeiros vizinhos, por serem estes os mais relevantes nas interações eletrônicas do sistema. Uma vez que nossos estudos se deram sobre uma estrutura de superfície curva, precisamos empregar o método das diferenças finitas, pois ele é o responsável por discretizar a equação de Schrödinger, a fim de resolvê-la numericamente e obter os autovalores de energias, de acordo com os fundamentos teóricos apresentados na subseção 2.1.2.

Ainda, para corroborar com a correção necessária para a re-hibridização dos orbitais atômicos, devido à curvatura da estrutura, empregamos também a metodologia descrita pela teoria do POAV, que foi incorporada aos códigos do programa. Com o emprego do POAV que obtemos os novos coeficientes das matrizes das coordenadas da estrutura, das coordenadas dos átomos de carbono, com a ordenação dos vizinhos, e de conectividade. Além disso, foram obtidos os ângulos entre o POAV e os 3 vizinhos mais próximos do carbono, considerando as curvas na superfície do sistema, desse modo as curvaturas da superfície do catenoide são empregadas com as devidas correções de hibridização nos orbitais e assim podemos utilizar o mesmo termo de *hopping* no sistema. Por fim, aplicamos o método de Green para os cálculos de propriedades eletrônicas, como transmissão e corrente, que serão apresentados no próximo capítulo.

A título de curiosidade: neste trabalho fizemos uso de um notebook Intel® Core™ i3-6006U CPU @ 2.00GHz × 4 , 1 TB de HD e memória ram de 4 GB, com sistema operacional Ubuntu 20.04.3 .

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos no desenvolvimento deste trabalho, através das simulações via cálculos computacionais. Conforme exposto nos capítulos anteriores (Fundamentação Teórica e Metodologia), mostraremos as propriedades eletrônicas do grafeno catenoidal e, o comportamento do fluxo de corrente que percorre a nanoestrutura para algumas configurações de contatos.

4.1 Estrutura

Para desenvolver esta pesquisa, foi proposta uma superfície alótropa do grafeno, com geometria tipo catenoide, a qual chamamos de grafeno catenoidal. Ela foi construída utilizando o Avogadro 2, a partir de dois nanocones truncados (figura 4.1), unidos por suas bases menores. Após a construção do nosso sistema, foi realizada a otimização de geometria e a consequente relaxação da estrutura no próprio programa, resultando na estrutura mostrada na figura 4.2.

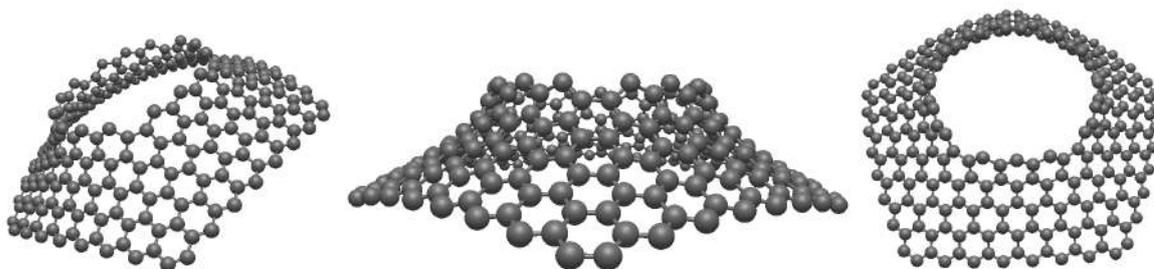


Figura 4.1: Estrutura do nanocone truncado usado na construção da nossa nanoestrutura, em diferentes pontos de vista.

O grafeno catenoidal apresenta a formula química – $C_{550}H_{80}$ (550 átomos de carbono

e 80 átomos de hidrogênio), com um total de 630 átomos, sua garganta (cintura) é formada por 5 octógonos, 10 hexágonos, numa sequência de dois hexágonos e um octógono, uma altura média de 15.0487 \AA e com ambas bordas do tipo *zig zag*. Na figura 4.2 é mostrado o grafeno catenoidal, em diferentes pontos de vista.

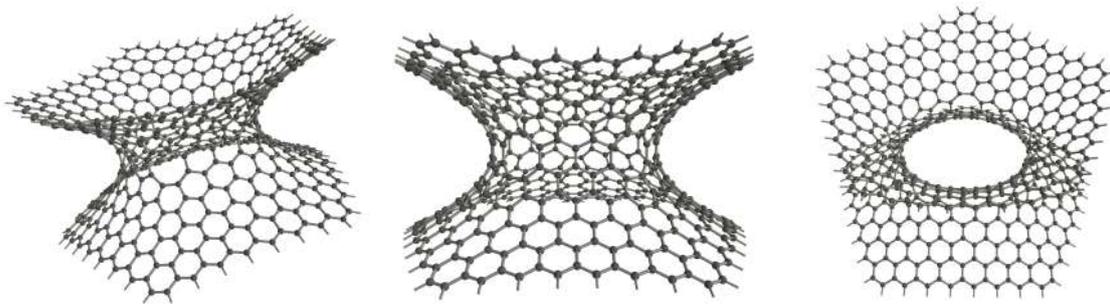


Figura 4.2: Estrutura do grafeno catenoidal, em diferentes pontos de vista.

4.2 Relação de Dispersão

Sabendo-se que nas nanoestruturas há estados permitidos para os elétrons ocuparem, formando as chamadas bandas de energia ocupadas, e também estados que os elétrons não ocupam, formando as bandas de energias desocupadas, utilizamos o método *tight-binding* para sua caracterização eletrônica. Assim, ao se determinar uma relação entre os estados e energias que são ocupados pelos elétrons e os que estão desocupados, obtemos a chamada relação de dispersão (estrutura de bandas de energia) (Kittel e McEuen 2018; Saito et al. 1998).

O grafeno apresenta um comportamento singular com o desaparecimento do *gap* entre os estados de energia ocupados e desocupados (Enoki e Ando 2019). P. R. Wallace ¹, em 1946, escreveu pela primeira vez sobre a estrutura de bandas do grafeno e mostrou este comportamento semimetálico neste material (Neto et al. 2009). Porém, existem casos em que ocorrerá a presença de um *gap* entre essas bandas de energia, que pode ocorrer devido a defeitos estruturais da rede hexagonal como pentágonos, heptágonos, octógonos e suas combinações, como o defeito de Stone-Wales (uma combinação de dois heptágonos e dois pentágonos), ou ainda devido à desordem no próprio grafeno, e ainda em algumas nanoestruturas alótropas, como no caso do grafeno catenoidal. O grafeno (ideal) exibe uma estabilidade extremamente alta e enormes mobilidades de portadores (Torres et al. 2013). Essas deformações causadas pelos defeitos modificam as trajetórias dos elétrons, mas os saltos dos elétrons para o vizinho mais próximo

¹Wallace, Philip Richard. "The band theory of graphite." **Physical review** 71.9 (1947): 622.

permanece inalterado, ou seja, a abertura do *gap* não é atribuída ao modelo tight-binding utilizado. A figura 4.3, apresenta a relação de dispersão da estrutura $C_{550}H_{80}$, onde entre as energias dos estados ocupados (azul) e desocupados (vermelho) pelos elétrons, temos a abertura de *gap* de $0,424 \text{ eV}$.

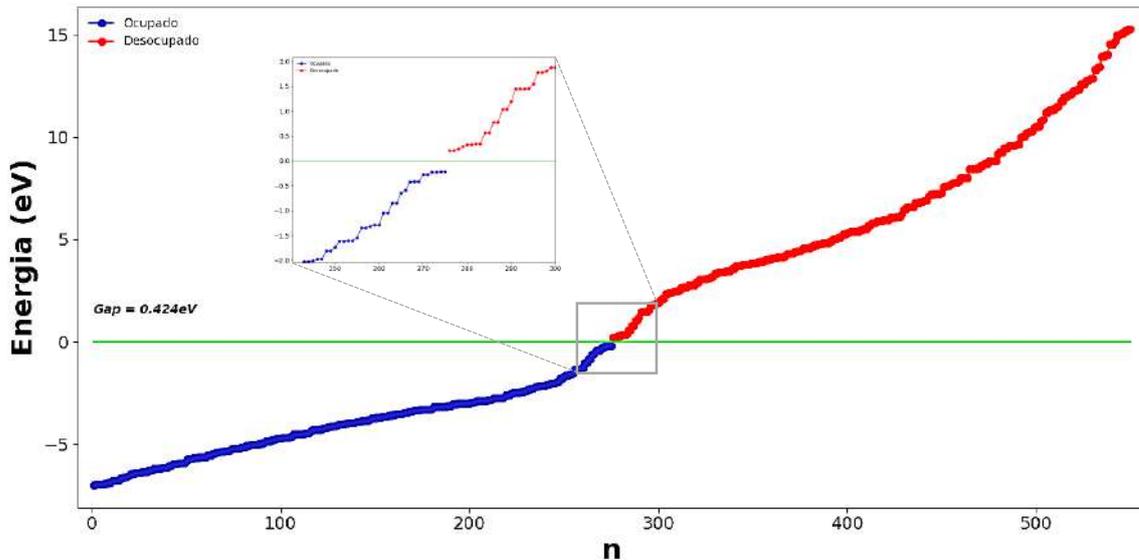


Figura 4.3: Relação das energias de dispersão por estados de ocupação do grafeno catenoidal $C_{550}H_{80}$. Representado em azul, os estados ocupados e em vermelho, os estados desocupados.

4.3 Densidade de Estados

A densidade de estados (*Density of States* – DOS) corresponde ao número definido de estados permitidos por um determinado intervalo de energia, que os elétrons podem ocupar. Assim, para valores de elevado da DOS, existem muitos estados de ocupação disponíveis, e para uma DOS nulo (zero), significa que nenhum estado de ocupação nesse valor de energia está disponível. Os "picos" no gráfico da DOS são chamados de singularidades de van Hove² (vHs), onde a densidade de estados não é diferenciável.

Para o grafeno e nanoestruturas alótropas, surge uma concentração de estados exatamente ao redor da energia de Fermi, efeito que é previsto na literatura (Neto et al. 2009; Enoki e Ando 2019; Torres et al. 2013; Gomes e Moraes 2021), sendo os estados de borda os principais responsáveis por este efeito.

²Van Hove, Léon. "The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal." **Physical Review** 89.6 (1953): 1189.

A relação entre a densidade de estados (ocupados e desocupados) por intervalo de energia (eV), é mostrada na figura 4.4, como obtida pelo formalismo do método TB. Note-se a presença de picos próximos à energia de Fermi ($0.0 eV$), correspondentes aos estados eletrônicos localizados nas bordas do grafeno catenoidal.

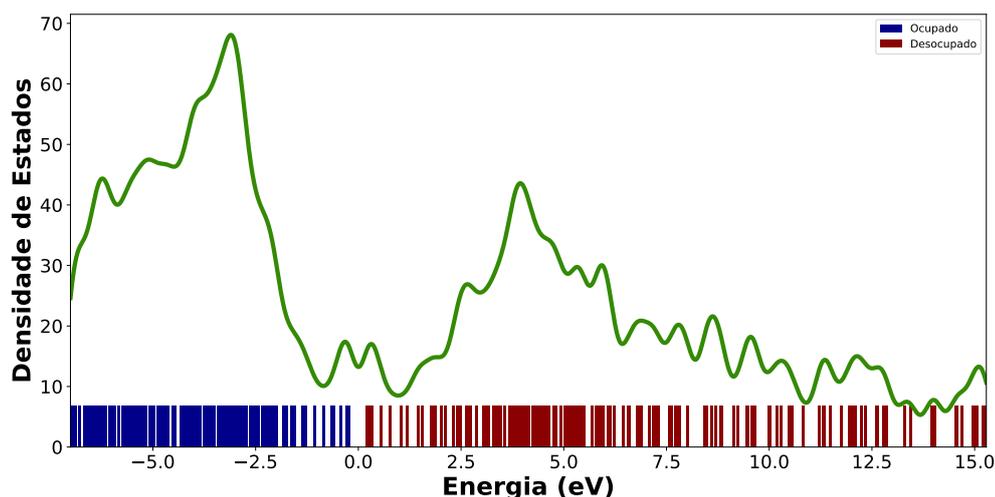


Figura 4.4: Densidade de Estados por espectro de energia para o grafeno catenoidal. Barras em azul (vermelho) indica os estados ocupados (desocupados).

Podemos confirmar a contribuição predominante do efeito das bordas, observando a chamada densidade local de estados (*Local density of states* - LDOS), que descreve uma densidade de estados bem localizada nos sítios atômicos individuais, para energia de $0.0 eV$ representado na figura 4.5.

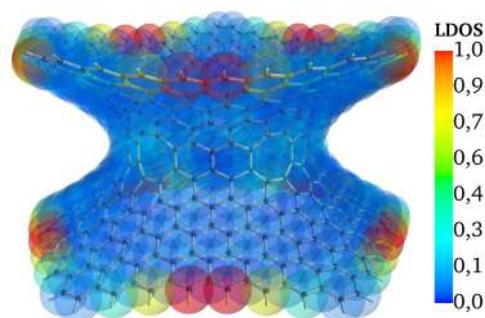


Figura 4.5: Densidade local de estados do grafeno catenoidal, para a energia de $0.0 eV$.

O grafeno catenoidal apresenta a energia do orbital molecular mais alto ocupado (*highest occupied molecular orbital* – HOMO) e a energia do orbital molecular mais baixo não ocupado (*lowest unoccupied molecular orbital* – LUMO), com valores $-0.222 eV$ e $0.202 eV$, respectivamente. Assim, a diferença de energias do HOMO e LUMO, para o grafeno catenoidal

é de 0.424 eV .

A figura 4.6 mostra os padrão da LDOS para os picos de van Hove (representados por a e d na figura ao lado) e o HOMO (b) e o LUMO (c) na nossa estrutura.

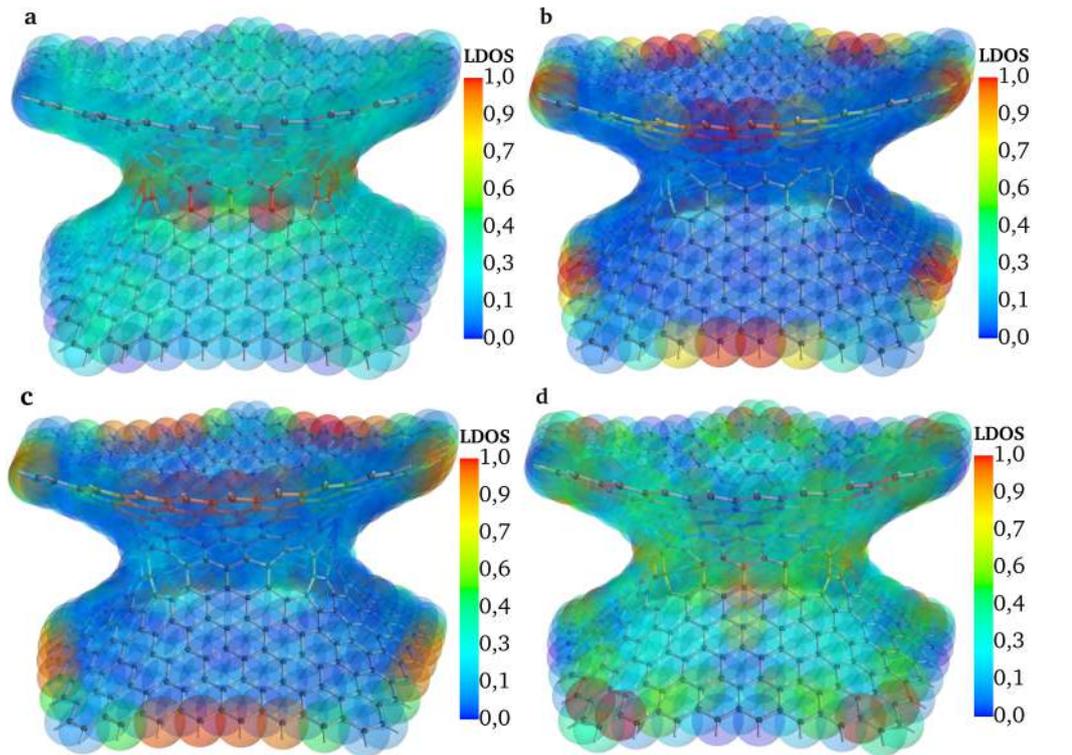


Figura 4.6: Densidade Local de Estados, para os picos de van Hove (a, d), HOMO (b) e LUMO (c) da DOS.

4.4 Transmissão e Corrente

O método da função de Green não interagente foi a ferramenta que utilizamos para calcular as propriedades de transporte, uma vez que tem se mostrado como um método confiável e computacionalmente eficiente no cálculo de espalhamento de portadores não interagentes descritos por um hamiltoniano TB (Lewenkopf e Mucciolo 2013). Assim, o gráfico de transmissão em função da energia pôde ser obtido da Eq. 2.54a, considerando-se também a dependência da configuração dos contatos.

Para verificar o comportamento da corrente que flui através da estrutura, utilizamos as diferentes configurações de contatos, entrada (em vermelho) e saída (em azul), acoplados às arestas do grafeno catenoidal. Para isto apresentaremos a seguir algumas dessas configurações,

bem como os gráficos de transmissão obtidos em cada caso. Atribuímos para as energias de injeção, alguns dos picos que o gráfico de transmissão fornece, para cada configuração de contato. Os contatos foram modelados por uma rede semi-infinita quadrada³.

Plotamos a corrente, tomando a média da corrente vetorial local em cada ligação entre um átomo de carbono com seu vizinho mais próximo, nos polígonos da superfície da catenoide. Temos assim, as setas que indicam o fluxo local de corrente no grafeno catenoidal.

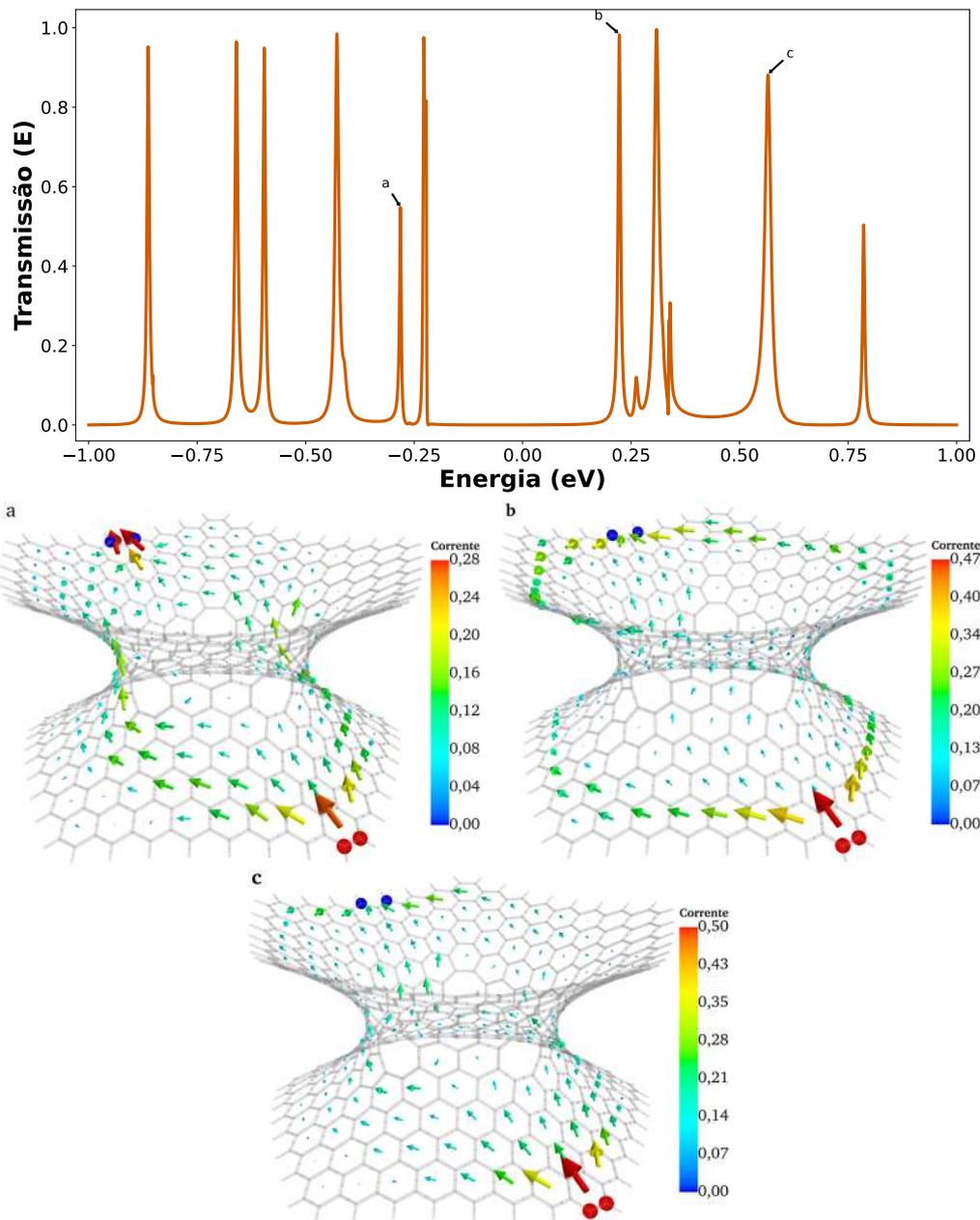


Figura 4.7: Gráfico de transmissão, com identificação dos picos de energia de injeção e gráficos de corrente em a,b e c, avaliadas pelas escalas de intensidade em unidades de $\frac{2e}{h}$.

³Schomerus, Henning. "Effective contact model for transport through weakly-doped graphene." **Physical review B** 76.4 (2007): 045433.

A figura 4.7 mostra a transmissão obtida para a configuração de contatos em um dos vértices e em uma das arestas (entrada e saída, respectivamente) do grafeno catenoidal, e as correntes obtidas com a energia de injeção correspondente aos picos a, b e c (-0.281 eV , 0.222 eV e 0.565 eV , respectivamente).

Dentre as configurações de contatos analisadas, sejam eles dispostos em uma única borda ou em ambas as bordas do grafeno catenoidal, podemos classificá-las como simétricas ou assimétricas, de acordo com a simetria em que estes se encontram. Para os casos em que temos configuração assimétrica, as figuras 4.7, 4.10 e 4.12 e, para os casos de configuração simétrica as figuras 4.8, 4.9, 4.11 e 4.13.

A figura 4.8 apresenta a transmissão obtida para a configuração de contatos em dois vértices de apenas uma das bordas do grafeno catenoidal. As correntes foram obtidas para energias de injeção correspondentes aos picos a e b, com energias -0.281 eV e 0.785 eV , respectivamente.

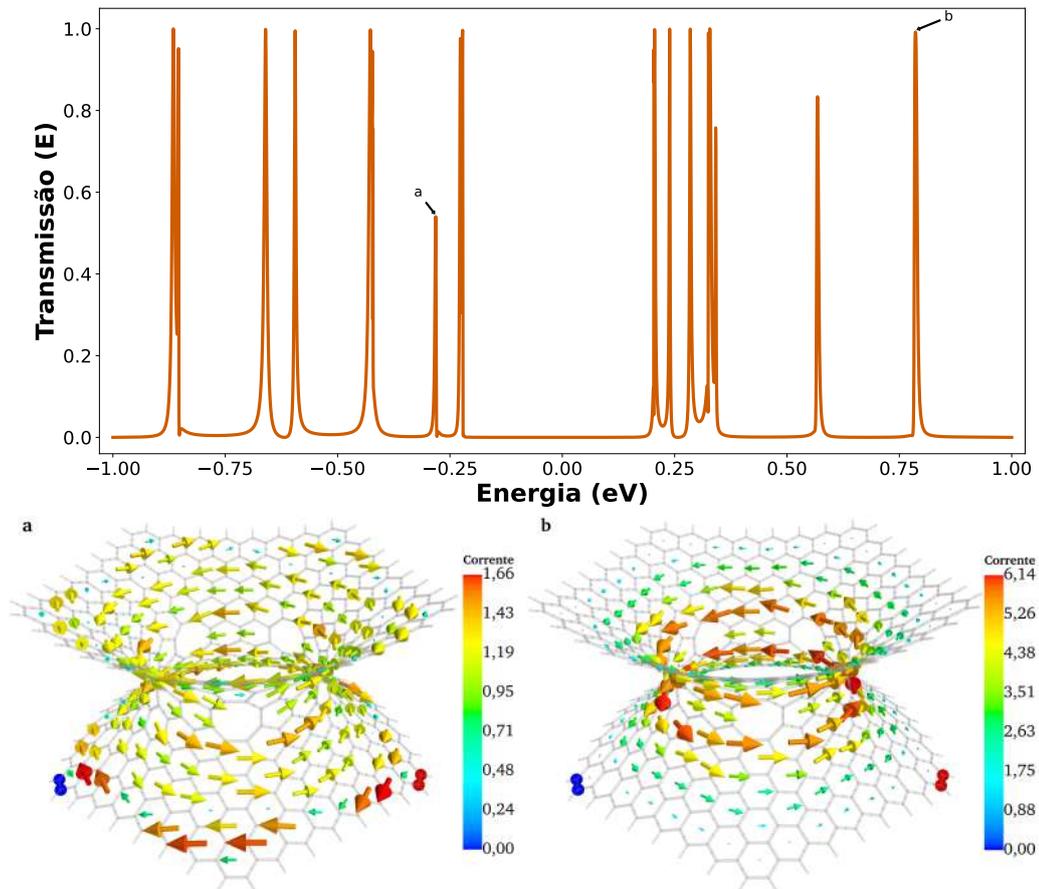


Figura 4.8: Gráfico de transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção e gráficos de corrente em a e b, com suas respectivas escalas de intensidade. (Contatos simétrico)

Na figura 4.8 verificamos a presença de um vórtice à volta da garganta, este compor-

tamento da corrente é perceptível nos casos em que os contatos (fonte e dreno) são acoplados de maneira simétrica (figuras 4.8, 4.9 e 4.13), bem como de maneira assimétrica (figuras 4.10 e 4.12), para o caso do grafeno catenoidal. Em nanoestruturas de grafeno⁴, como *quantum dots* (Gomes e Moraes 2021) ou grafeno com deformação topológica (Stegmann e Szpak 2018), a presença de vórtices de corrente é observada para contatos conectados de forma simétrica.

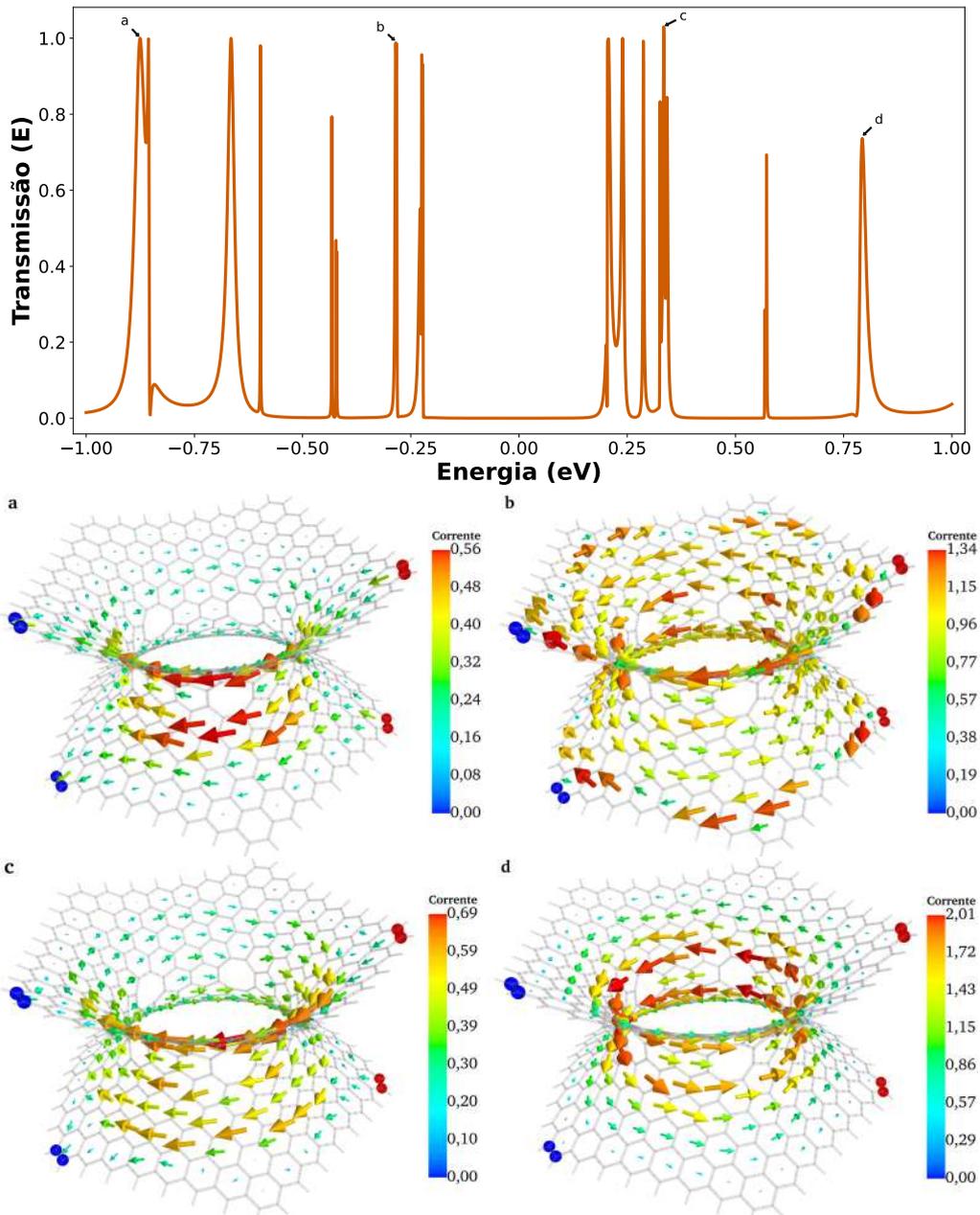


Figura 4.9: Transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção e gráficos de corrente em a, b, c e d, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos simétricos).

Nas figuras 4.9 e 4.10 apresentamos resultados para um número maior de contatos distri-

⁴Walz, Michael, Jan Wilhelm, and Ferdinand Evers. "Current patterns and orbital magnetism in mesoscopic dc transport." *Physical Review Letters* 113.13 (2014): 136602.

buídos simetricamente e assimetricamente, respectivamente. Em ambos os casos, selecionamos quatro picos de transmissão para definir a energia de injeção.

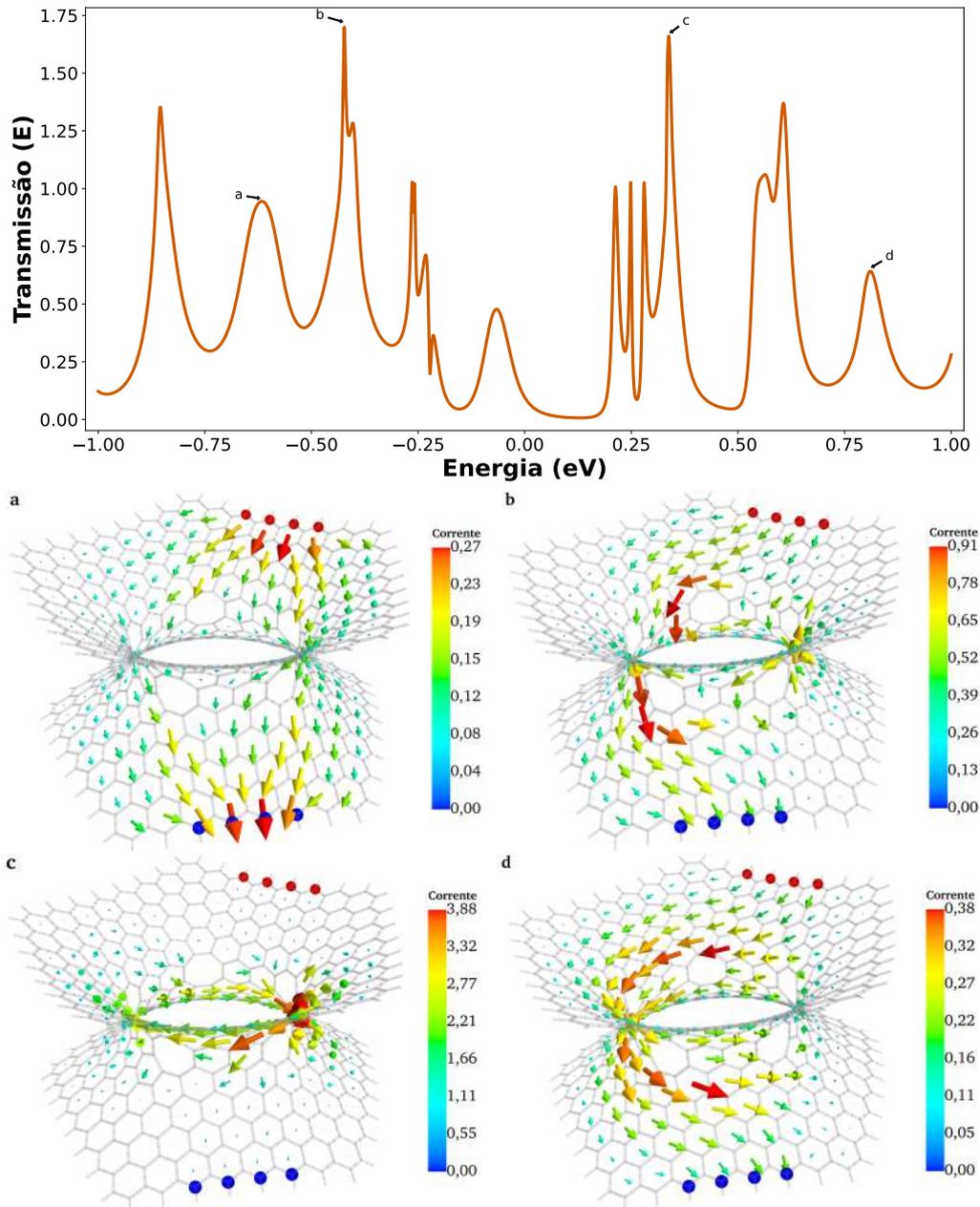


Figura 4.10: Transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b, c e d, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos assimétricos).

Resultados para algumas variações na configuração dos contatos são mostrados nas figuras 4.11, 4.12. Note o aparecimento de vórtices em algumas situações. Nesses casos a corrente máxima é maior, não correspondendo necessariamente a intensidades de transmissão maiores. Esta discordância aparente entre a transmissão e a corrente máxima é explicada pelo fato que a transmissão está relacionada à corrente real que chega ao contato, enquanto a corrente

máxima é local (Gomes e Moraes 2021).

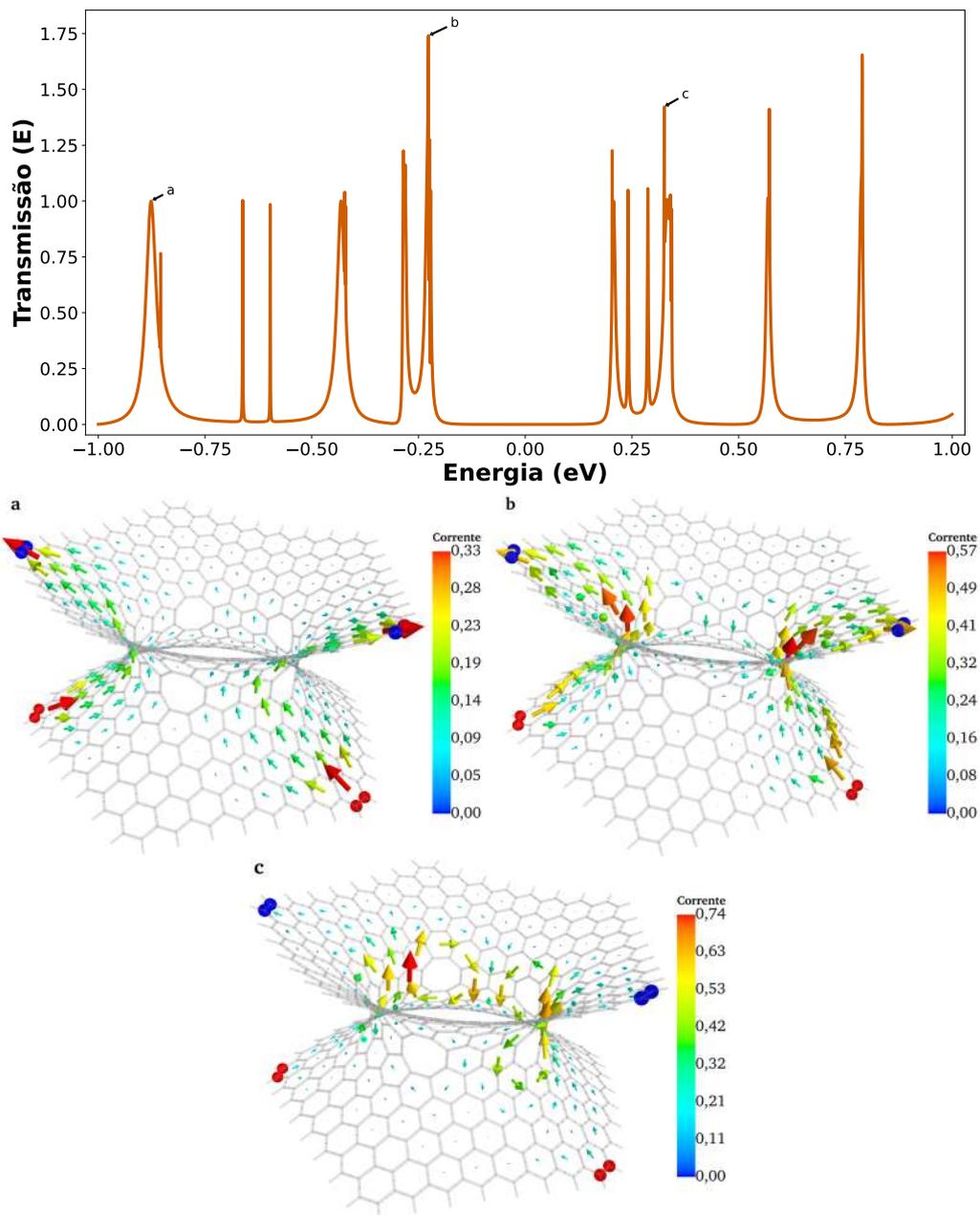


Figura 4.11: Transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b e c, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos simétricos).

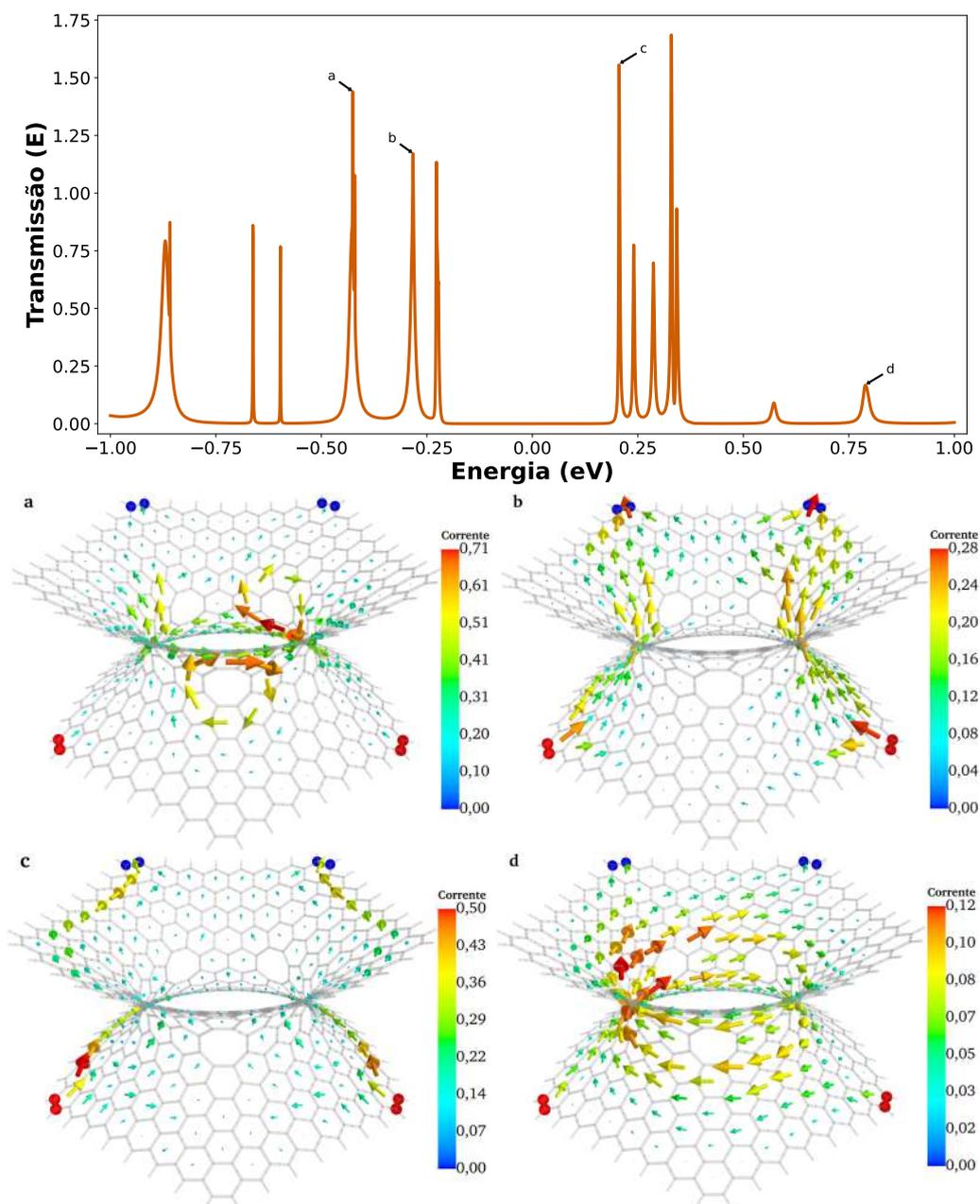


Figura 4.12: Gráfico de transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b, c e d, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos assimétricos).

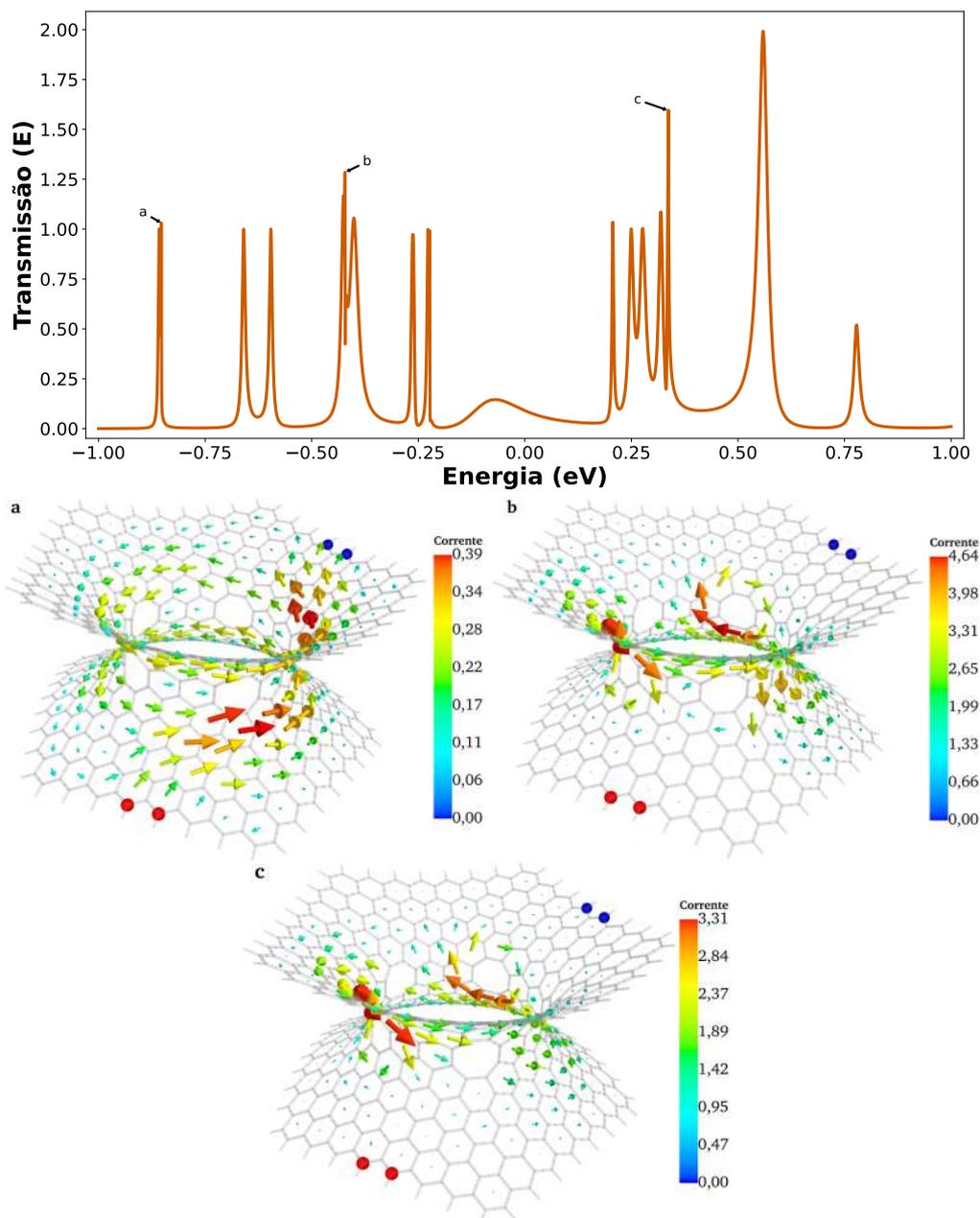


Figura 4.13: Gráfico de transmissão, com identificação dos picos usados para energia de injeção. E gráficos de corrente em a, b e c, com suas respectivas escalas de intensidade (contatos simétricos).

Capítulo 5

Conclusões

Realizamos um estudo das propriedades eletrônicas (DOS, LDOS, transmissão e corrente) do grafeno catenoidal, utilizando os métodos *tight-binding* e funções de Green fora do equilíbrio. Verificamos na relação de dispersão a abertura de um *gap* no nível de Fermi, ratificando os estudos presentes na literatura (Enoki e Ando 2019; Torres et al. 2013) em nanoestruturas formadas a partir do grafeno, devido à deformação topológica que o grafeno é submetido para a construção da nossa estrutura.

Existem estudos da nanoestrutura catenoidal na literatura que utilizam o formalismo da equação de Dirac (Garcia et al. 2020; Pincak e Smotlacha 2013; Atanasov e Saxena 2011), acarretando uma outra possibilidade de análise do nosso sistema. Note, entretanto, que este método é uma aproximação da equação de Schrödinger de validade limitada aos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi. O *tight-binding* tem validade bem mais ampla. Porém, utilizando-se ambos os métodos para descrever o sistema, tanto o *tight-binding* (como nesse trabalho e em (Gonzalez e Herrero 2010; Lima et al. 2021)) quanto a equação de Dirac (acima citados), fornecem informações que são coerentes entre si, quanto à análise do transporte eletrônico no sistema.

Verificamos também resultados que ressaltam a importância da especificação da geometria da rede dos contatos. Como estes são dispostos nas bordas da nanoestrutura e, no nosso caso, a energia de injeção que é utilizada para os portadores. A mesma configuração de contatos pode nos fornecer um comportamento em que a corrente percorre a superfície do catenoide de modo direto da fonte ao dreno e também, a presença de vórtices de corrente na garganta da catenoide, a depender da energia de injeção. Assim, observando esses valores da energia de injeção e para configurações de contato específicas, onde a nanoestrutura apresenta os vórtices de

corrente em torno de sua garganta, tem-se a formação de um campo magnético induzido, o que sugere a utilização do grafeno catenoidal como nanomagnetos ou como um nanosensor magnético. Pode-se propor ainda a construção de um sistema constituído por uma série de estruturas de grafeno catenoidal, dispostas sequencialmente, formando um nanotubo, onde o campo magnético induzido é fortalecido.

Referências Bibliográficas

ANDRADE, P. B. M. D. *Fulereno, C₆₀*. Acesso em : 28.jan.2022. Disponível : <>.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. [S.l.]: holt, rinehart and winston, new york London, 1976. v. 2005.

ATANASOV, V.; SAXENA, A. Electronic properties of corrugated graphene: the heisenberg principle and wormhole geometry in the solid state. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 23, n. 17, p. 175301, 2011.

AZEVEDO, F. d. S. et al. Optical wormhole from hollow disclinations. *Physical Review A*, APS, v. 103, n. 2, p. 023516, 2021.

BAI, H.-C. et al. New solution method of pi-orbital axis vector and its applications in fullerenes and carbon nanotubes. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, v. 32, n. 5, p. 695–703, 2013.

BARCELOS, I. D. Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas com materiais bidimensionais. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

BELL, R. A. *Conduction in Carbon Nanotube Networks: Large-Scale Theoretical Simulations*. [S.l.]: Springer, 2015.

CADORE, A. R. Influência de impurezas ionizadas e moléculas adsorvidas no mecanismo de transporte elétrico de grafeno. Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.

CHENG, K. et al. 2d lateral heterostructures of group-iii monochalcogenide: Potential photovoltaic applications. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 112, n. 14, p. 143902, 2018.

COX, B. J.; HILL, J. M. Carbon nanocones with curvature effects close to the vertex. *Nanomaterials*, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 8, p. 624, 2018.

CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. [S.l.]: World Scientific, 2010.

DANDOLOFF, R. et al. Geometry-induced potential on a two-dimensional section of a wormhole: Catenoid. *Physical Review A*, APS, v. 81, n. 1, p. 014102, 2010.

DATTA, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. [S.l.]: Cambridge university press, 1997.

DATTA, S. Nanoscale device modeling: the green's function method. *Superlattices and microstructures*, Elsevier, v. 28, n. 4, p. 253–278, 2000.

ENOKI, T.; ANDO, T. *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. [S.l.]: CRC Press, 2019.

ERNZERHOF, M. et al. Electron transmission through aromatic molecules. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 2, n. 5, p. 1291–1297, 2006.

FISHER, D. S.; LEE, P. A. Relation between conductivity and transmission matrix. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 12, p. 6851, 1981.

FREITAS, D. P. et al. *Nanoestrutura 2-D do Dissulfeto de Molibdênio*. [S.l.]: Novas Edições Acadêmicas – OmniScriptum GmbH Co. KG, 2020.

FUCHS, J.-N.; GOERBIG, M. O. Introduction to the physical properties of graphene. *Lecture notes*, v. 10, p. 11–12, 2008.

GARCIA, G. et al. Graphene wormhole trapped by external magnetic field. *Nuclear Physics B*, Elsevier, v. 950, p. 114853, 2020.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.

GHAREKHANLOU, B.; KHORASANI, S. An overview of tight-binding method for two-dimensional carbon structures. *Graphene Prop. Synth. Appl*, p. 1–37, 2011.

GOMES, E.; MORAES, F. Current vortices in hexagonal graphene quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 104, p. 165408, Oct 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.165408>>.

GONÇALVES, R. D. Estudo de impurezas de carbono em nanoestruturas de bn. Universidade Federal da Paraíba, 2008.

GONZALEZ, J.; HERRERO, J. Graphene wormholes: a condensed matter illustration of dirac fermions in curved space. *Nuclear physics B*, Elsevier, v. 825, n. 3, p. 426–443, 2010.

- GUASSI, M. R. Estrutura eletrônica do grafeno e nanofitas: Efeito de spin-órbita e strain. 2010.
- GUSMÃO, M. A. *Energy bands in two limits*. UFRGS-Programa de Pós-Graduação em Física, 2021. 18 p. Física da Matéria Condensada: ESTADO SÓLIDO. Disponível em: <<https://www.if.ufrgs.br/~magusmao/FIP10601/text04.pdf>>.
- HADDON, R. Gvb and poav analysis of rehybridization and π -orbital misalignment in non-planar conjugated systems. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 125, n. 3, p. 231–234, 1986.
- HADDON, R.; SCOTT, L. π -orbital conjugation and rehybridization in bridged annulenes and deformed molecules in general: π -orbital axis vector analysis. *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 58, n. 1, p. 137–142, 1986.
- HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, BioMed Central, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2012.
- HERALD, I.; HANS, L. *Solid state physics (An introduction to theory and experiment)*. [S.l.]: Springer International Student Edition, 1991.
- ITO, M.; SATO, T. In situ observation of a soap-film catenoid—a simple educational physics experiment. *European journal of physics*, IOP Publishing, v. 31, n. 2, p. 357, 2010.
- ITZYKSON, C.; ZUBER, J.-B. *Quantum field theory*. [S.l.]: Courier Corporation, 2012.
- KATSNELSON, M. I. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, Elsevier, v. 10, n. 1-2, p. 20–27, 2007.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Kittel's Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- KRIVOSHAPKO, S. N.; IVANOV, V. *Encyclopedia of analytical surfaces*. [S.l.]: Springer, 2015.
- LEWENKOPF, C. H.; MUCCILOLO, E. R. The recursive green's function method for graphene. *Journal of Computational Electronics*, Springer, v. 12, n. 2, p. 203–231, 2013.
- LIMA, I. Manual prático de funções de green em física da matéria condensada. *Editora da UERJ, Rio de Janeiro*, 2011.
- LIMA, J. de et al. Geometric effects on the electronic structure of curved nanotubes and curved graphene: the case of the helix, catenary, helicoid, and catenoid. *The European Physical Journal Plus*, Springer, v. 136, n. 5, p. 1–28, 2021.

LIMA, T. H. V. d. *Densidade de Máximos da Condutância em Nanofios*. 84 p. Dissertação, 2018.

LQES. *Mais uma do carbono : o grafite como semiconductor*. 2009. Acesso em: 28 jan. 2022. Disponível em: <https://lqes.iqm.unicamp.br/canal_cientifico/lqes_news/lqes_news_cit/lqes_news_2009/lqes_news_novidades_1278.html>.

MARCIANO, S. *Pesquisadores fazem nanotubo de carbono executar tarefa computacional*. 2016. Acesso em: 28 jan. 2022. Disponível em: <<https://sindctespacial.blogspot.com/2016/09/pesquisadores-fazem-nanotubo-de-carbono.html>>.

MARINO, E. C. *Quantum field theory approach to condensed matter physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2017.

MARKOS, P.; SOUKOULIS, C. M. *Wave propagation: from electrons to photonic crystals and left-handed materials*. [S.l.]: Princeton University Press, 2008.

NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.

NOBEL PRIZE. *The Nobel Prize*. Acessado em 27 de Janeiro de 2022. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/>>.

PAULSSON, M.; BRANDBYGE, M. Transmission eigenchannels from nonequilibrium green's functions. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 11, p. 115117, 2007.

PINCAK, R.; SMOTLACHA, J. Analogies in electronic properties of graphene wormhole and perturbed nanocylinder. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 86, n. 11, p. 1–7, 2013.

PUTZ, M. V. *New Frontiers in Nanochemistry: Concepts, Theories, and Trends: Volume 1: Structural Nanochemistry*. [S.l.]: CRC Press, 2020.

RIBEIRO, T. A. et al. Efeitos de desordem no gap de energia de nanofitas de grafeno com bordas armchair. [sn], 2020.

ROY, M. The tight binding method. *Rutgers University*, v. 5, 2015.

SAITO, R. et al. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998.

SANTANA, F. A. F. d. *Flutuações do ângulo spin Hall em dispositivo com desordem*. 69 p. Dissertação, 2021. Disponível em: <http://www.ppgfa.ufrpe.br/sites/ppgfa.ufrpe.br/files/documentos/copia_ao_corrigida_dissertacao.pdf>.

- SANTOS, J. R. A. d. Superfícies de curvatura média constante no espaço euclidiano. Universidade Federal de São Carlos, 2019.
- SHARKEY, K. et al. *Avogadro 2 and Open Chemistry*. 2013. Acesso em: 15 mar. 2022. Disponível em: <<https://www.kitware.com/avogadro-2-and-open-chemistry/>>.
- SILVA, A. F. G. et al. Dinâmica de um pacote de onda em uma rede não-linear com relaxação. Universidade Federal de Alagoas, 2013.
- SILVA, E. Z. d. Nanociência: a próxima grande idéia? *Revista USP*, n. 76, p. 78–87, fev. 2008. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/revusp/article/view/13640>>.
- SILVA, N. M. C. et al. Estudo das propriedades eletrônicas do grafeno. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, 2018.
- STEGMANN, T. *Quantum transport in nanostructures: From the effects of decoherence on localization to magnetotransport in two-dimensional electron systems*. Tese (Doutorado), 2014.
- STEGMANN, T. et al. Current vortices in aromatic carbon molecules. *Physical Review B*, APS, v. 102, n. 7, p. 075405, 2020.
- STEGMANN, T.; SZPAK, N. Current flow paths in deformed graphene: from quantum transport to classical trajectories in curved space. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 18, n. 5, p. 053016, 2016.
- STEGMANN, T.; SZPAK, N. Current splitting and valley polarization in elastically deformed graphene. *2D Materials*, IOP Publishing, v. 6, n. 1, p. 015024, 2018.
- TORRES, L. E. F. et al. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Springer, 2013. v. 1.
- TORT, A. C. *Curvatura Gaussiana para Professores de Física*. 2014. Acesso em: 14 mar. 2022. Disponível em: <https://www.if.ufrj.br/~pef/producao_academica/material_didatico/2014/Tort_CurvaturaGaussiana.pdf>.
- WEBER, M. *The Catenoid*. 2019. Acesso em: 20 jan. 2022. Disponível em: <<https://minimalsurfaces.blog/home/repository/spheres/the-catenoid/#jp-carousel-95>>.
- WIKIMEDIA. *File:Black-phosphorus-B-3D-balls.png*. Acesso em: 28 jan. 2022. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Black-phosphorus-B-3D-balls.png>>.