



Universidade de Brasília

Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

**Efeitos da Largura em Nanofitas de Grafeno
Empilhadas**

André Lima Logrado

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

André Lima Logrado

Efeitos da Largura em Nanofitas de Grafeno Empilhadas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília, Dezembro de 2024.

"If you can't explain it simply, you don't understand it well enough."

Albert Einstein

Agradecimentos

Sou grato ao meu pai, o físico Paulo Logrado, por meio de quem tive os primeiros contatos com a física e, sem o qual, talvez eu não estivesse hoje navegando nessa intrigante área do conhecimento; à minha mãe, Lúcia, que sempre me motivou e apoiou, contribuindo, desta forma, para que esta navegação perdurasse; e aos meus irmãos, os químicos Lúcio e Daniel, que concomitantemente navegaram em áreas correlatas.

Agradeço à minha esposa, Bruna, que também sempre me motivou e apoiou, e aos nossos filhos, André e Bruno, que atualmente são minhas mais novas fontes de motivação, determinação e empenho.

Meus sinceros agradecimentos ao meu orientador, professor Pedro Henrique, que acompanhou de perto o desenvolvimento deste trabalho e sempre esteve disponível para me orientar; ao professor Geraldo Magela, sem o qual o nível de dificuldade na realização das simulações teria sido maior; ao Tiago Cassiano, que também sempre me auxiliou tecnicamente; ao João Felipe, com quem estudei o modelo SSH; e ao professor Leonardo Evaristo, por aceitar o convite para participar da banca e avaliar este trabalho.

Deixo também os meus agradecimentos aos demais amigos e colegas que participaram das reuniões acadêmicas dirigidas pelo professor Pedro e com os quais convivi ao longo desse ciclo, pelo ambiente de laboratório descontraído e agradável: Larissa Born, Fernando Bueno, Uislei Marques, Maria Vitória e Bruno.

Por fim, gostaria ainda de agradecer aos demais familiares, amigos e colegas que contribuíram de alguma forma, ainda que indiretamente, para a realização deste trabalho.

Resumo

O recente progresso na nanoeletrônica sugere que o empilhamento de nanofitas de grafeno do tipo armchair (AGNRs), formando sistemas bicamada, gera materiais com propriedades emergentes de quasipartículas. Nesse contexto, a largura dessas nanofitas é particularmente relevante. No entanto, o seu efeito sobre os portadores de carga ainda não é totalmente compreendido. Neste trabalho, investigamos o efeito da largura das nanofitas e da interação entre elas nos estados de pólarons, utilizando um Hamiltoniano semiquântico que acopla as interações eletrônicas e de rede. Os resultados mostram o surgimento de dois tipos de pólarons: não simétrico e simétrico. O acoplamento entre camadas necessário para induzir a transição entre esses estados depende da largura das nanofitas, sendo, no caso mais extremo, aproximadamente 174 meV. Propriedades eletrônicas como o limiar de acoplamento que induz a transição, o tamanho do portador de carga e o gap (LUMO - HOMO) respeitam a regra de classificação em famílias pela largura $3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$ das AGNRs. As descobertas mostram que uma forte interação entre camadas deslocaliza os portadores e reduz o gap em até 0,6 eV. Além disso, verificou-se que algumas camadas são mais propensas a compartilhar carga, sugerindo a possibilidade de que em um empilhamento heterogêneo um caminho eletrônico específico é favorecido. Os resultados apresentam uma perspectiva promissora para a integração desses sistemas bicamadas de AGNRs em futuras aplicações em nanoeletrônica.

Abstract

Recent progress in nanoelectronics suggests that stacking armchair graphene nanoribbons (AGNRs) into bilayer systems generates materials with emergent quasiparticle properties. In this context, the width of these nanoribbons is particularly relevant. However, its effect on charge carriers is still not fully understood. In this work, we investigate the effect of nanoribbon width and interaction between them on polaron states, using a semi-quantum Hamiltonian that couples electronic and lattice interactions. The results show the emergence of two types of polarons: non-symmetric and symmetric. The interlayer coupling required to induce the transition between these states depends on the nanoribbon width, being approximately 174 meV in the most extreme case. Electronic properties such as the coupling threshold that induces the transition, the size of the charge carrier, and the gap (LUMO - HOMO) follow the width classification rule of $3p$, $3p + 1$, and $3p + 2$ families of AGNRs. The findings show that strong interlayer interaction delocalizes carriers and reduces the gap by up to 0.6 eV. Additionally, it was found that some layers are more prone to charge sharing, suggesting the possibility that in a heterogeneous stacking, a specific electronic pathway is favored. The results present a promising prospect for the integration of these AGNR bilayer systems in future nanoelectronics applications.

1	Introdução	10
1.1	Poliacetileno, o primeiro polímero orgânico condutor	10
1.2	Quasipartículas: sólitons, pólarons e bipólarons	12
1.3	Grafeno	17
1.4	Tipos de nanofitas de grafeno	19
1.5	Famílias de nanofitas de grafeno do tipo armchair	21
1.6	Bicamadas de nanofitas de grafeno	22
1.7	Objetivo	23
1.8	Estrutura da tese	23
2	Fundamentação Teórica	26
2.1	Modelo SSH para o poliacetileno	27
2.1.1	Hamiltoniano do poliacetileno	27

2.1.2	Representação matricial do Hamiltoniano do poliacetileno	30
2.1.3	Valor esperado do Hamiltoniano do poliacetileno	32
2.1.4	Energia e força das ligações σ e π do poliacetileno	33
2.1.5	Dinâmica das ligações do poliacetileno	34
2.1.6	Algoritmo autoconsistente	36
2.2	Modelo SSH estendido para o grafeno	37
2.2.1	Hamiltoniano do grafeno	37
2.2.2	Representação matricial do Hamiltoniano do grafeno	38
2.2.3	Energia e força das ligações do grafeno	39
2.2.4	Dinâmica das ligações do grafeno	41
2.3	Modelo SSH estendido para sistemas bicamadas	42
2.3.1	Hamiltoniano de sistemas bicamadas	42
2.3.2	Representação matricial do Hamiltoniano de sistemas bicamadas	44
2.3.3	Dinâmica das ligações em nanofitas de grafeno	45
3	Resultados	49
3.1	Distribuição de carga nas fitas vs acoplamento entre camadas	49
3.2	Carga na camada A vs acoplamento entre camadas	55
3.3	Densidade de estados vs acoplamento entre camadas	58
3.4	Gap de energia	61
4	Conclusão	64

A	Segunda quantização	67
A.1	Operador de criação de férmions, $c^\dagger$	69
A.2	Operador de aniquilação de férmions, $c = (c^\dagger)^\dagger$	70
A.3	Representação de um estado na segunda quantização	73
A.4	Overlap de estados fermiônicos	74
A.5	Operadores de um e dois elétrons	75
A.6	Operadores de criação e aniquilação de bósons, $b^\dagger$ e b	76
B	Soluções analíticas do modelo SSH	78
B.1	Solução analítica para o trans-poliacetileno não dimerizado	78
B.2	Solução analítica para o trans-poliacetileno dimerizado	82
B.2.1	Energia em função da distensão u das ligações do trans-poliacetileno	88
B.2.2	Densidade de estados dos elétrons π do trans-poliacetileno	90
C	Artigo Publicado (PCCP)	94
	Bibliography	107

1.1 Poliacetileno, o primeiro polímero orgânico condutor

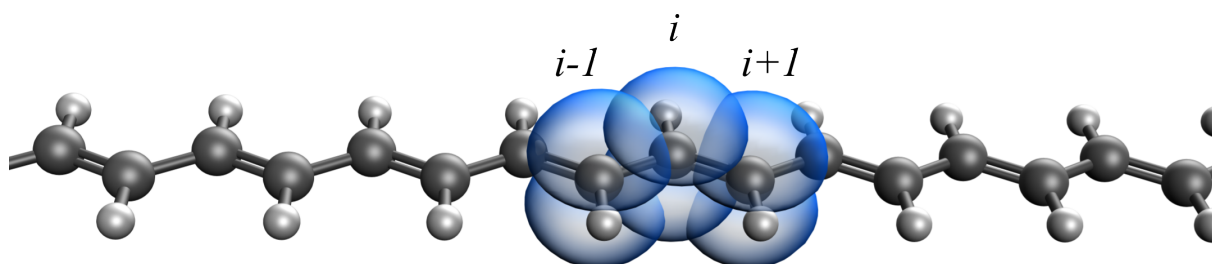


Figura 1.1: Estrutura molecular do trans-poliacetileno. As ligações σ , intermediadas pelos orbitais hibridizados sp^2 , estão representadas por bastões, bem como as ligações π intermediadas pelos orbitais $2p_z$. Os orbitais $2p_z$ dos sítios $i - 1$, i e $i + 1$ estão representados em azul.

O poliacetileno, $[C_2H_2]_n$, consiste em uma molécula longa e fina, praticamente unidimensional, formada por uma sequência de centenas de átomos de carbono ligados alternadamente por ligações simples e duplas, conforme mostrado na Figura 1.1. Devido a essa alternância de ligações simples e duplas, o polímero recebe o nome de polímero conjugado. A cada átomo de carbono está ligado um átomo de hidrogênio, devido à tetravalência do carbono. Nessa geometria molecular, os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de carbono se hibridizam.

Esse orbital hibridizado, sp^2 , possibilita a formação de três ligações σ , duas com os carbonos vizinhos e a terceira com o hidrogênio. O orbital $2p_z$, em forma de halteres com o eixo de simetria perpendicular ao plano de simetria do orbital sp^2 , é ocupado por um elétron, denominado elétron π , que intermedeia a ligação π .

Esse material é facilmente ionizável com a remoção ou adição de elétrons π . Com essa ionização, em busca da configuração de menor energia, os elétrons π remanescentes se redistribuem sobre o sistema, levando ao surgimento de uma pequena região com maior concentração de carga. Como o tamanho das ligações da rede depende das ligações σ e π , a concentração de elétrons π ocorre concomitantemente com uma distorção da rede, ou seja, um fônon. Sob o efeito de um campo elétrico, essa concentração de carga se move pelo polímero, arrastando consigo a distorção da rede. Portanto, essa carga e o fônon se encontram acoplados e se movem como uma partícula, motivo pelo qual esses portadores de carga são denominados quasipartículas.

Assim, este polímero orgânico, sob certas condições, pode apresentar alta condutividade elétrica. Este foi o primeiro polímero orgânico condutor intrínseco sintetizado e caracterizado[1]. Foi sintetizado acidentalmente em 1976, quando, na tentativa de sintetizar o poliacetileno na forma de um pó preto, um estudante produziu um filme prateado ao utilizar uma quantidade de catalisador 1000 vezes maior do que a recomendada. Depois, em 1977, verificou-se que a condutividade desse material aumentava significativamente após dopagem com iodo[2]. Quando suas fibras são alinhadas por estiramento, ou seja, esticando essa folha plástica, conseguiu-se obter uma condutividade elétrica semelhante à do cobre metálico[2].

Essa descoberta ampliou os horizontes tanto na física pura quanto na aplicada. Na

física aplicada, possibilitou a síntese de outros polímeros orgânicos condutores e o desenvolvimento tecnológico à base de orgânicos condutores, como OLEDs (*Organic Light-Emitting Diodes*) e OPVs (*Organic Photovoltaics*), permitindo a criação de dispositivos condutores transparentes e flexíveis. Na física pura, destaca-se o modelo SSH[3, 4], um modelo semiquântico, apresentado na Seção 2.1, idealizado por Su, Schrieffer e Heeger para explicar a formação e o transporte de portadores de carga elétrica no poliacetileno. Posteriormente, esse modelo tem sido utilizado em diversos outros sistemas orgânicos e foi ainda estendido para o estudo de materiais 2D, à base de grafeno, que será apresentado na Seção 2.2.

1.2 Quasipartículas: sólitons, pólarons e bipólarons

A condutividade elétrica em polímeros conjugados demandou novos modelos de condução, diferentes dos utilizados para explicar o transporte de carga em metais, e novos tipos de portadores de carga além dos usuais elétrons e buracos. Na década de 60, já se sabia da existência de excitações presentes em condutores dimerizados, caracterizadas por uma parede de domínio que separa as regiões de diferentes padrões de ligações, denominada misfit. Em 1979, em trabalhos independentes, dois grupos de pesquisadores, o de Rice[5] e o de Su, Schrieffer e Heeger[3, 4], apresentaram um novo modelo, conhecido como modelo SSH, para explicar a condução elétrica em polímeros conjugados.

Neste modelo, em polímeros conjugados, como o trans-poliacetileno, constituídos de cadeias longas e apresentando alternância de ligações duplas e simples, conforme ilustrado na Figura 1.2, é natural a ocorrência de defeitos topológicos caracterizados por uma alteração no

perfil de dimerização da cadeia polimérica. Esses defeitos se movem livremente ao longo da cadeia, comportando-se como portadores de carga, conferindo ao material alta condutividade elétrica.

Nessa conformação, o elétron π de um átomo de carbono encontra-se desemparelhado e, em busca da configuração de menor energia, a rede se deforma de modo que a cadeia permaneça eletricamente neutra, razão pela qual essa quasipartícula possui carga nula e spin $\pm\hbar/2$. Nessa configuração, uma vez que a energia das duas fases é igual[6, 7], ocorre a formação de um estado cujo nível de energia se localiza no meio do gap, entre as bandas de valência e de condução, conforme ilustrado na Figura 1.3. A variação de energia do sistema associada ao movimento dessa parede de domínio é muito pequena. Por isso, esse defeito pode se deslocar livremente pela rede[4]. Esse comportamento levou à sua denominação como sóliton, em analogia a um pacote de onda que se propaga em um meio sem sofrer dispersão. Quando uma carga elétrica é introduzida, com a adição ou remoção de um elétron π , esta tende a localizar o defeito e a ocupar o estado intra gap, dando origem a sólitons com spin nulo e carga elétrica $\pm e$.

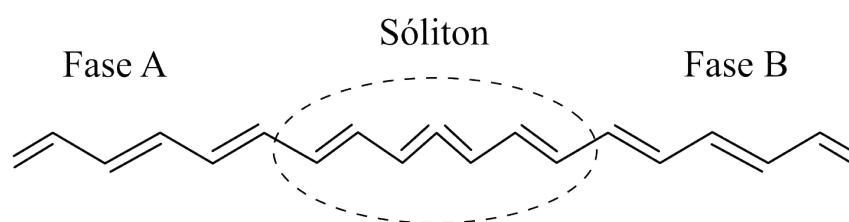


Figura 1.2: Representação esquemática de um sóliton no trans-poliacetileno, caracterizado por uma inversão de fase na conjugação das ligações.

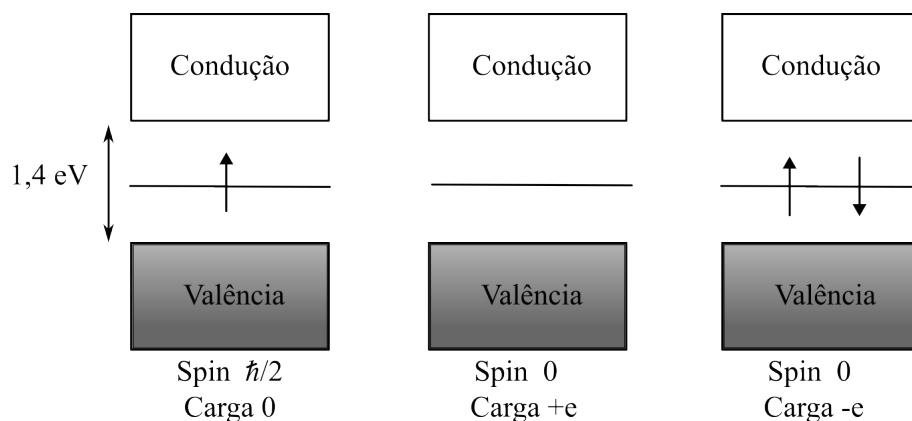


Figura 1.3: Estrutura de bandas de energia de sítions neutro e eletricamente carregado com carga $+e$ e carga $-e$, respectivamente.

Esse modelo de sítions, descrito acima para moléculas de trans-poliacetileno, não pôde ser generalizado para explicar a condutividade em outros polímeros orgânicos mais complexos. Brazoviskii e Kirova demonstraram a impossibilidade de existirem sítions neutros em polímeros com simetria cis[8], tal como o cis-poliacetileno, ilustrado na Figura 1.4, devido à inexistência de degenerescência entre as fases A e B como no trans-poliacetileno mostrado na Figura 1.2.

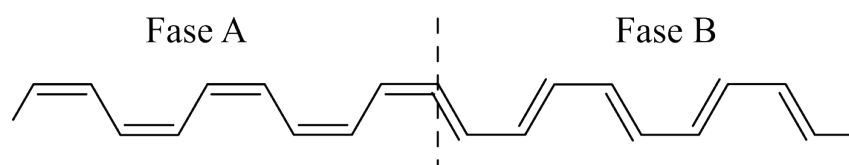


Figura 1.4: Estrutura do cis-poliacetileno mostrando inversão de fase na conjugação das ligações.

Então, a descrição foi modificada e passou a considerar a possibilidade da criação de novas estruturas estáveis a partir da interação entre sítions. Uma dessas estruturas é caracterizada por um defeito topológico formado a partir de um sítion carregado e um sítion neutro. Em razão disso, essa estrutura apresenta carga elétrica $\pm e$ e spin $\pm \hbar/2$ [9, 10]. A interação entre as quasipartículas quebra a degenerescência do nível localizado no meio do gap, levando

à formação de dois níveis intra gap, um próximo à banda de valência e outro próximo à banda de condução, conforme ilustrado na Figura 1.6. Este tipo de estrutura poderia ser interpretado de outra forma. Em busca de uma configuração de menor energia, os elétrons π se rearranjam, acompanhados de uma distorção na rede, fazendo surgir uma região polarizada acoplada a essa distorção na rede[11, 12, 13], conforme ilustrado na Figura 1.5. Assim, esse defeito é considerado uma quasipartícula denominada pólaron.

Outro tipo de defeito topológico pode ser criado a partir da interação de dois pólarons. Quando dois pólarons de mesma carga e spin se encontram, eles se repelem. Porém, se tiverem spins opostos, pode ser energeticamente mais favorável formarem um estado ligado, com carga elétrica $\pm 2e$ e spin nulo, denominado bipólaron. Neste caso, os níveis de energia na região do gap se aproximam[9], conforme ilustrado na Figura 1.6.

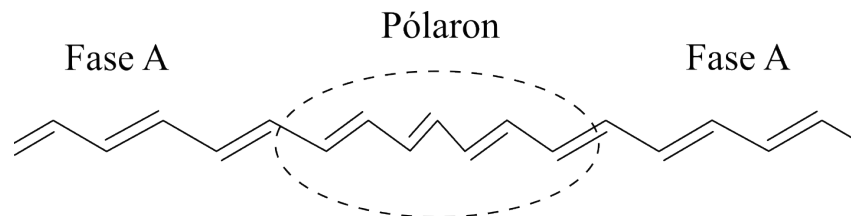


Figura 1.5: Representação esquemática de um pólaron no trans-poliacetileno, caracterizado por uma redução local no parâmetro de ordem, que depois é restabelecido sem alterar a fase da conjugação das ligações.

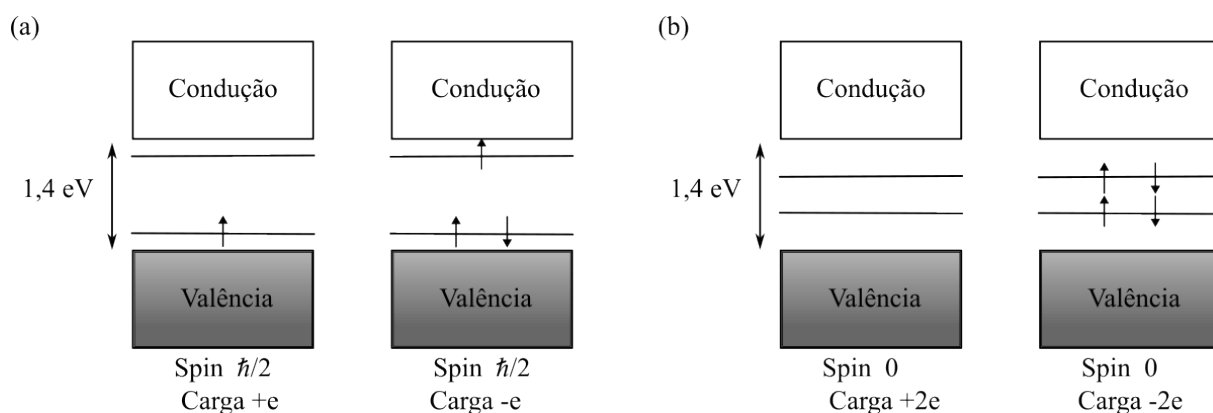


Figura 1.6: Estrutura de bandas de energia. Em (a) para pólarons; em (b) para bipólarons.

Agora, se os pólarons que se encontram tiverem cargas opostas, pode ocorrer a formação de um estado excitado denominado éxciton, que pode ser singlete, com spin nulo, ou tripleto, com spin $\pm\hbar$, dependendo da orientação relativa entre os spins dos pólarons que o formaram. Éxcitons do tipo singlete podem decair, ou, de outra forma, pólarons com cargas e spins opostos podem se aniquilar emitindo luz. É possível que esta dinâmica seja a responsável pela luminescência desses materiais após o carregamento elétrico por meio de eletrodos ou por efeito fotoelétrico[14, 15].

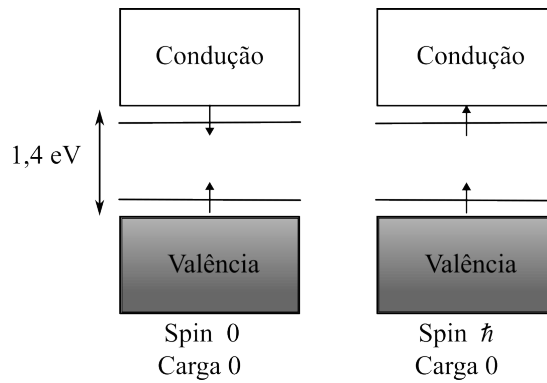


Figura 1.7: Estrutura de bandas de energia para éxcitons singlete e tripleto respectivamente.

O conhecimento das propriedades dinâmicas dessas quasipartículas em materiais orgânicos condutores tem proporcionado avanços científicos e tecnológicos significativos, sobretudo no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos. Atualmente, um desses materiais orgânicos condutores que está em evidência é o grafeno. As propriedades dos portadores de carga nesse material e em outros derivados dele podem ser bem compreendidas no contexto das quasipartículas, e trabalhos recentes[16, 17, 18, 19, 20, 21, 22] têm utilizado uma extensão do modelo SSH para estudar esses portadores de carga.

1.3 Grafeno

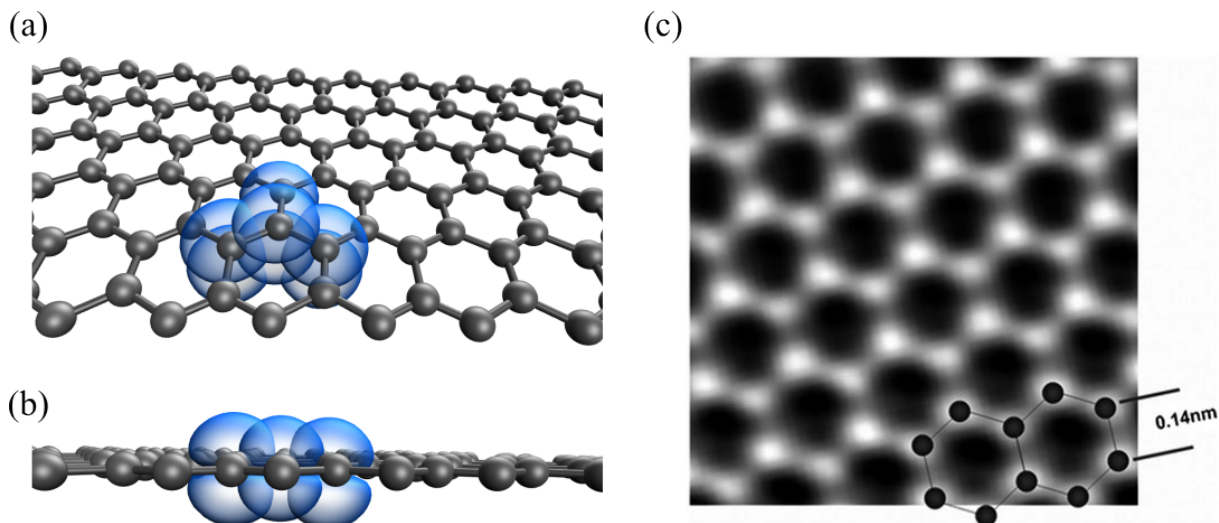


Figura 1.8: (a) Estrutura de um fragmento de grafeno, destacando em azul os orbitais $2p_z$ do sítio i e de seus três primeiros vizinhos j , j' e j'' ; (b) Vista em outra perspectiva, mostrando os orbitais $2p_z$ acima e abaixo do plano do grafeno; e (c) Imagem do grafeno obtida por microscopia eletrônica de transmissão[23].

O grafeno é uma forma alotrópica do carbono, que consiste em um material com espessura de apenas um átomo. Este material 2D é formado por átomos de carbono ligados entre si dispostos em uma rede hexagonal, conforme a Figura 1.8. Nessa geometria molecular, os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de carbono se hibridizam, formando um orbital hibridizado, sp^2 , que possibilita a formação de três ligações σ com três átomos de carbono vizinhos. O orbital $2p_z$, em forma de halteres com eixo de simetria perpendicular ao plano do grafeno, é ocupado por um elétron, denominado elétron π , que intermedeia outra interação deste átomo com os átomos vizinhos.

Assim como no poliacetileno, esse material é facilmente ionizável por meio da remoção ou adição de elétrons π . Da mesma forma, quando ocorre essa ionização, os elétrons π remanescentes se reorganizam no sistema em busca de um arranjo de menor energia, resultando

em uma região com maior densidade de carga. Devido à dependência do tamanho das ligações da rede nas forças de ligação, essa redistribuição de elétrons π provoca simultaneamente uma distorção na rede, a qual é chamada de fônon. Na presença de um campo elétrico, essa região carregada se desloca através da rede juntamente com o fônon. Assim, a carga e o fônon se encontram acoplados e se movem como uma única entidade, razão pela qual esses portadores de carga são conhecidos como quasipartículas. Devido à formação desses portadores de carga, sob certas condições, o grafeno pode apresentar alta condutibilidade elétrica e, por isso, tem sido objeto de grande interesse acadêmico e tecnológico.

O grafeno foi idealizado pela primeira vez e teve suas propriedades teóricas estudadas em 1947[24], durante a investigação da estrutura eletrônica do grafite. No entanto, foi apenas em 2004 que o grafeno foi isolado pela primeira vez[25, 26] e então passou a ter suas propriedades empiricamente investigadas. Naquele ano, uma única camada de grafeno foi isolada utilizando um método simples, mas engenhoso, conhecido como “técnica da fita adesiva” ou esfoliação mecânica. Este método envolve o uso de fita adesiva para remover camadas de grafite, resultando eventualmente na obtenção de uma folha de grafeno com espessura de um átomo.

Suas excelentes propriedades mecânicas[27], eletrônicas[28, 29, 30] e ópticas[31, 32] estão impulsionando o progresso na nanoeletrônica de ponta com baterias mais eficientes[33, 34], células solares[35, 36], supercapacitores[37], sensores ultrasensíveis[38, 39] e instrumentos biológicos[40, 41]. Vários estudos recentes relatam a síntese de bicamadas de nanofitas de grafeno[42, 43, 44, 45], evidenciando grande potencial para aplicações práticas. Esses sistemas podem exibir propriedades semicondutoras mediante pequenas mudanças estruturais[46, 47]. Por outro lado, quando a bicamada de grafeno apresenta desalinhamento de camadas de 1.1° ,

pode exibir propriedades supercondutoras[48]. A possibilidade de tais respostas eletrônicas drasticamente distintas sugere que a engenharia de sistemas de bicamadas de nanofitas de grafeno pode levar a um conjunto promissor de materiais com propriedades inovadoras.

1.4 Tipos de nanofitas de grafeno

A partir de uma folha de grafeno, podemos obter uma secção com uma determinada largura e grande comprimento, resultando em uma nanofita de grafeno (*graphene nanoribbon*, GNR). Existe uma ampla variedade de nanofitas que podem ser obtidas, variando o tipo de borda ou a largura. Como ilustrado na Figura 1.9, dependendo da disposição das ligações entre os átomos de carbono ao longo das bordas, as nanofitas de grafeno podem ser classificadas em zigzag (ZGNR), armchair (AGNR), chiral (ChGNR) e cove (CGNR), entre outras.

A disposição dessas ligações ao longo das bordas altera drasticamente a dinâmica do sistema[43]. Na condição de equilíbrio, onde a carga e a rede se acomodam em uma situação de menor energia, a solução polarônica em um tipo de nanofita pode apresentar diferenças significativas em relação à de outro. Dessa forma, algumas propriedades das quasipartículas, tais como o tamanho, a estrutura de bandas e o gap de energia, podem mudar completamente dependendo do tipo de nanofita. Tal fato pode impactar significativamente a condução dos portadores de carga, ampliando, assim, as possibilidades de aplicações tecnológicas.

A formação de pólarons em nanofitas do tipo zigzag (ZGNRs) não é amplamente estabelecida na literatura da mesma forma que em nanofitas do tipo armchair (AGNRs). No entanto, as ZGNRs tendem a exibir alta mobilidade de portadores de carga devido aos seus estados de

borda metálicos[49]. Em contrapartida, nanofitas do tipo armchair, embora altamente dependentes da largura, apresentam uma tendência geral de menor mobilidade em comparação com os ZGNRs metálicos. Por outro lado, em nanofitas do tipo cove[20], os portadores podem apresentar mobilidade expressiva em comparação com outras GNRs previamente estudadas, além de massas efetivas modestas.

Neste trabalho, restringimos nossos esforços ao estudo de nanofitas do tipo armchair (AGNRs), que, dependendo da largura, apresentam propriedades semicondutoras intrínsecas com uma ampla faixa de valores de bandgap de energia[46, 47], o que pode ampliar as possibilidades de aplicação em tecnologia nanoeletrônica.

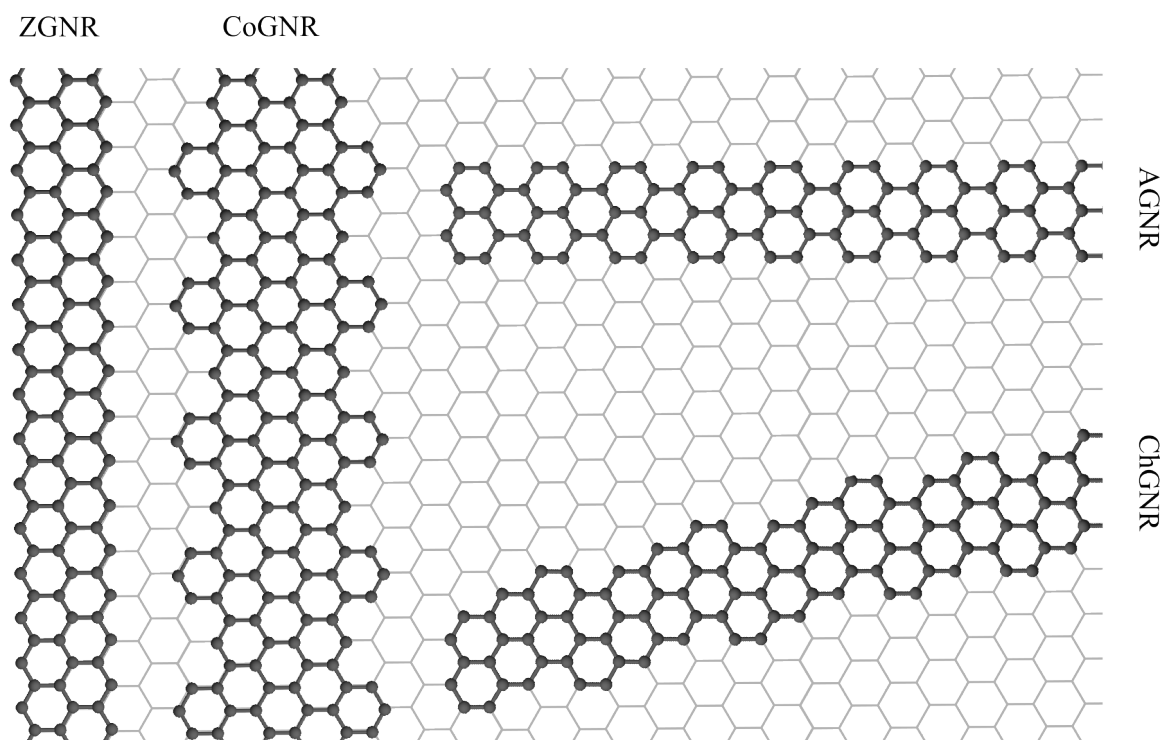


Figura 1.9: Tipos de nanofitas de grafeno segundo à disposição geométrica das ligações nas bordas: zigzag; cove; armchair; e chiral.

1.5 Famílias de nanofitas de grafeno do tipo armchair

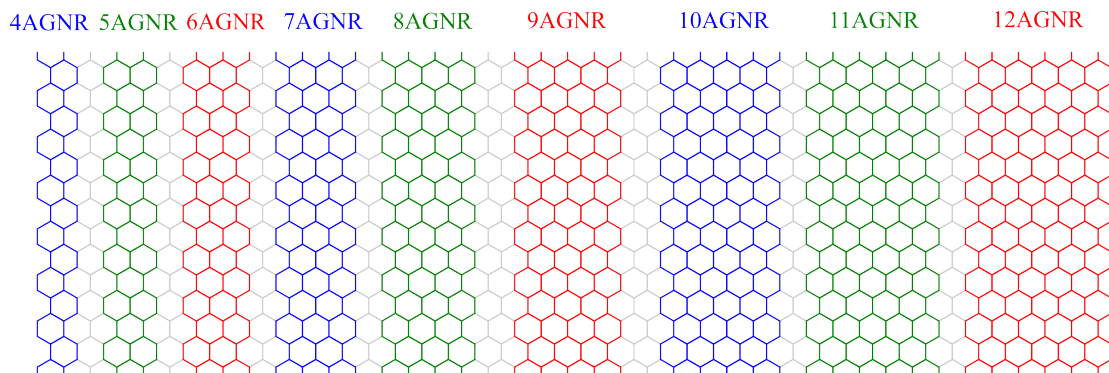


Figura 1.10: Classificação das nanofitas de grafeno do tipo armchair em famílias conforme a largura em átomos de carbono: em vermelho, $3p$; em azul, $3p + 1$; e, em verde $3p + 2$.

Qualquer propriedade do pólaron, além de carga e spin, depende fortemente do material em que este é formado. A questão é especialmente relevante ao considerar materiais altamente confinados, como GNRs, onde modificações estruturais mínimas são conhecidas por induzir mudanças extremas em suas propriedades eletrônicas[43]. Um exemplo é o fato de que as nanofitas de grafeno armchair (AGNR) podem ser organizadas, conforme o gap de energia, de maneira não trivial, nas famílias $n = 3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$ (com $p \in \mathbb{N}_+$) de acordo com sua largura[46, 47], dependendo do número n de átomos de carbono ao longo da largura. Exceto pela família $3p + 2$, todas as variantes de AGNR podem apresentar comportamento semicondutor intrínseco, se houver confinamento quântico suficiente. Curiosamente, a variação do gap de energia entre AGNRs com apenas um átomo de carbono de diferença na largura pode ser tão acentuada quanto $\approx 1\text{-}2$ eV[46, 47]. Isso demonstra que as propriedades eletrônicas das AGNRs e as mudanças de largura têm uma relação complexa e importante. Por essa razão, a investigação dos efeitos da largura em sistemas bicamadas de AGNRs é fundamental para avaliar as propriedades dessa estrutura e permitir sua integração em aplicações práticas.

1.6 Bicamadas de nanofitas de grafeno

Neste trabalho, os sistemas de bicamadas, BAGNRs, consistem em AGNRs monocamadas idênticas empilhadas em um tipo de alinhamento AA. A Figura 1.11(a) ilustra um desses sistemas, onde duas nanofitas 6AGNR (A e B) se juntam para formar o sistema de bicamadas B6AGNR. Cada sítio será conectado ao seu vizinho da outra camada pelo acoplamento eletrônico, $t_{\perp}$, entre os orbitais p_z desses átomos de carbono. Por conveniência, essa configuração será referida como B6A. Estendemos a mesma notação para as demais configurações com outras larguras. Por exemplo, a bicamada composta por duas 9AGNRs será rotulada como B9A. O Hamiltoniano do modelo adotado para simular cada bicamada de GNR é uma extensão do modelo Su-Schrieffer-Heeger[3, 4]. Descrições detalhadas sobre a modelagem e sua implementação são apresentadas em trabalhos anteriores[21, 22, 50, 51, 52, 53] e serão abordadas no "CAPÍTULO 2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA".

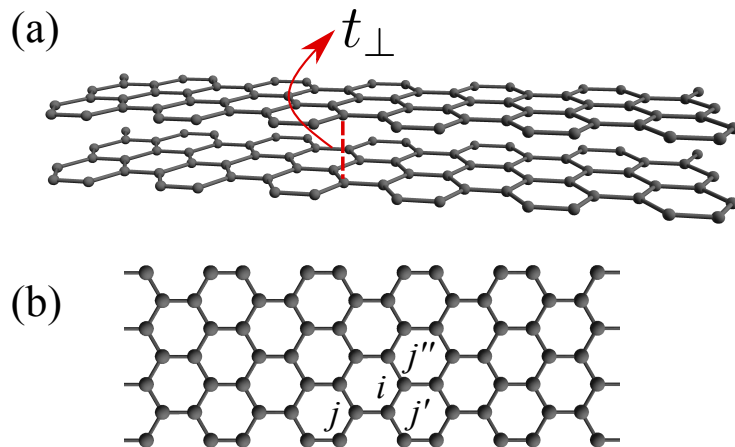


Figura 1.11: Ilustração de um dos sistemas de bicamadas de AGNRs. (a) mostra B6A em uma visão perspectiva. A linha tracejada vermelha indica a interação entre camadas $t_{\perp}$ entre um sítio e seu primeiro vizinho na outra camada, intermediada pelos orbitais $2p_z$ (b) ilustra uma das camadas do sistema B7A. O átomo de carbono i -ésimo e seus primeiros vizinhos j , j' e j'' são apresentados.

1.7 Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo investigar a influência dos efeitos da largura na solução polarônica em sistemas de bicamadas de nanofitas de grafeno do tipo armchair, as BAGNRs. Por meio de simulações computacionais, executaremos um algoritmo autoconsistente para simular a formação desse portador de carga em sistemas das famílias $n = 3p$ e $3p + 1$. Isso será feito para sistemas de várias larguras (4, 6, 7, 9, 10) e para vários valores de acoplamento entre as camadas, de 0 meV a 200 meV. Com os resultados das simulações, pretendemos analisar como a carga elétrica se divide entre as duas camadas, como essa carga se distribui ao longo de cada camada, a configuração da densidade dos níveis de energia (*density of states*, DOS), as energias dos orbitais HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), e o bandgap de energia, ou seja, a diferença entre as energias do LUMO e HOMO.

1.8 Estrutura da tese

Após este Capítulo 1, “INTRODUÇÃO”, onde falamos sobre o surgimento dos materiais orgânicos condutores com a síntese do primeiro polímero orgânico condutor, o poliacetileno, e descrevemos o grafeno e alguns de seus derivados, como nanofitas e sistemas bicamadas de nanofitas de grafeno, apresentaremos nos próximos capítulos a fundamentação teórica — que permite uma caracterização de portadores de carga em sistemas bicamadas de nanofitas de grafeno de diversas larguras — e os resultados obtidos.

No Capítulo 2, “FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA”, na primeira seção, mostramos o

Modelo SSH, Su-Schrieffer-Heeger, um modelo Hamiltoniano desenvolvido pelos respectivos cientistas para descrever como se dá o transporte de carga no poliacetileno. A partir deste modelo, derivamos as energias e as forças de ligação nesse polímero e, a partir dessas, obtivemos as equações de movimento dos sítios em um formalismo Newtoniano. Em seguida, apresentamos o esquema do algoritmo autoconsistente utilizado para resolver o sistema para o caso geral, uma vez que este modelo apresenta solução analítica apenas para casos bem particulares. Ainda na fundamentação teórica, na segunda seção, mostramos como esse modelo SSH foi estendido para resolver sistemas à base de grafeno e, na terceira seção, para sistemas bicamadas de grafeno, adicionando um termo no Hamiltoniano referente à interação entre as camadas.

No Capítulo 3, “RESULTADOS”, apresentamos as soluções obtidas com as simulações para sistemas bicamadas de nanofitas de grafeno do tipo armchair (BAGNRs), onde mostramos como a carga se distribui ao longo de cada nanofita e entre as nanofitas para vários valores de acoplamento entre camadas. Também apresentamos a densidade de estados (DOS) em função do acoplamento e, por fim, o gap de energia (LUMO - HOMO).

No Capítulo 4, “CONCLUSÃO”, concluímos este trabalho com uma breve síntese do sistema estudado, da metodologia utilizada e dos resultados obtidos, além de mencionarmos quais os próximos passos pretendidos e as perspectivas futuras.

No Apêndice A, “SEGUNDA QUANTIZAÇÃO”, apresentamos o formalismo da segunda quantização, fundamental para o desenvolvimento do conteúdo apresentado na fundamentação teórica quando calculamos os valores esperados das energias de ligação para um estado genérico representado pelo Determinante de Slater.

No Apêndice B, “SOLUÇÕES ANALÍTICAS DO MODELO SSH”, apresentamos

soluções analíticas para dois casos particulares: o trans-poliacetileno não dimerizado e o trans-poliacetileno perfeitamente dimerizado. Neste texto complementar, diagonalizamos o Hamiltoniano e obtivemos assim os autovalores de energia. Com isso, verificamos que o poliacetileno não dimerizado é um estado de equilíbrio, porém altamente instável, enquanto o perfeitamente dimerizado é um estado de equilíbrio estável e de menor energia.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Como explicado anteriormente, o portador de carga de interesse desse trabalho é o polaron. Essa quasipartícula se manifesta a partir da interação entre a rede e os elétrons. Sendo assim, uma descrição teórica que contabilize explicitamente a natureza do acoplamento dos fenômenos geométricos e eletrônicos é necessária. O forte acoplamento elétron-fônon, entre a densidade de carga e a deformação da rede, em materiais orgânicos altamente confinados faz com que o tempo de relaxação dos elétrons seja comparável ao dos sítios da rede. Por causa disso, a expansão adiabática não é aplicável, minando o uso da aproximação de Born-Oppenheimer[54]. O modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH)[3, 4] tem uma longa história de fornecer uma descrição direta e poderosa da física das quasipartículas em sistemas altamente confinados. Seu uso permitiu a descrição da condutividade elétrica de polímeros conjugados[3, 4, 50, 53, 55, 56, 57] e nanofitas de grafeno monocamada[16, 17, 18, 19] em termos de quasipartículas carregadas.

2.1 Modelo SSH para o poliacetileno

2.1.1 Hamiltoniano do poliacetileno

Considerando a geometria e as ligações da molécula de poliacetileno, descritos e ilustrados na Seção 1.1, procederemos agora à construção do Hamiltoniano para o trans-poliacetileno (Eq. 2.1).

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 - \sum_{s,i} (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) (|i, s\rangle \langle i+1, s| + h.c.). \quad (2.1)$$

O primeiro termo corresponde à energia cinética dos sítios. Assim, a somatória é feita para cada sítio i , sendo p_i o momento linear do sítio i e M a massa de cada sítio. O segundo termo é referente à energia potencial das ligações σ entre os átomos de carbono. Aqui, esta foi expandida em série de Taylor até segunda ordem, sendo o termo de ordem zero considerado como referência de energia zero e o termo de primeira ordem desprezado próximo ao ponto de equilíbrio, de modo que consideramos um regime em que a força de ligação σ obedeça à lei de Hooke, sendo K a constante elástica da ligação e $u_{i,i+1}$ a distensão da ligação entre os sítios i e $i+1$ (ver Figura 1.1) em torno do ponto de equilíbrio.

O terceiro termo representa a energia dos elétrons π na rede. Note que $\hat{H}$ é um operador, estando explícito em notação de Dirac os projetores no terceiro somatório e deve-se considerar implícito um operador identidade, $\mathbb{I}$, multiplicando os dois primeiros termos do Hamiltoniano. Este é portanto um modelo Hamiltoniano semi-quântico, onde temos uma descri-

ção clássica para os termos cinético e de energia das ligações σ e uma descrição quântica para o termo eletrônico, que representaremos por $\hat{H}_e$.

A originalidade do modelo SSH reside na forma como a parte eletrônica é formulada. $\hat{H}_e$ é representado na base $\{|i, s\rangle\}$, o conjunto dos possíveis estados em que um determinado elétron π pode ser encontrado, em que i indexa o sítio em que este se encontra e s o spin do elétron π . Então, expandindo $\hat{H}_e$ nesta base, teremos:

$$\hat{H}_e = - \sum_{i,i',s,s'} |i, s\rangle \langle i, s| \hat{H}_e |i', s'\rangle \langle i', s'| = - \sum_{i,i',s} |i, s\rangle t_{i,i'} \langle i', s|, \quad (2.2)$$

em que

$$t_{i,i'} = \langle i| \hat{H}_e |i'\rangle = \int d^3x \int d^3x' \langle i|\mathbf{x}\rangle \langle \mathbf{x}| \hat{H}_e |\mathbf{x}'\rangle \langle \mathbf{x}'|i'\rangle \quad (2.3)$$

são as componentes do $\hat{H}_e$, denominadas integrais de hopping. Estas representam a amplitude de probabilidade de um elétron presente no estado $|i'\rangle$ saltar para o estado $|i\rangle$. Essas componentes estão relacionadas com a intensidade de carga compartilhada entre os sítios i e i' . $\langle \mathbf{x}|i\rangle$ é a função de onda do elétron π no sítio i representada no espaço das posições e pode ser descrita pela função de onda do orbital $2p_z$ do átomo de carbono, que decai exponencialmente com a distância.

Caso a barreira de potencial entre dois sítios vizinhos fosse infinitamente alta, o elétron π estaria completamente localizado em um determinado sítio i , o qual seria um bom candidato para autoestado de energia, ou seja, $\hat{H}_e|i\rangle = E_0|i\rangle$. Uma vez que aqui há um decaimento exponencial, o orbital é muito localizado no seu sítio, mas esperamos que haja um vazamento para os sítios vizinhos em virtude do tunelamento quântico. Em razão disso, $\hat{H}_e$ não é completamente

diagonal na base $|i\rangle$. Mas, sendo o decaimento exponencial, esperamos que os elementos de matriz do $\hat{H}_e$ entre sítios distantes sejam negligenciáveis. Consideraremos que os únicos termos não diagonais importantes conectam vizinhos imediatos, ou seja, $\langle i'|\hat{H}_e|i\rangle \neq 0$ somente se $i' = i$ ou $i' = i \pm 1$. Essa é a aproximação tight binding de primeiros vizinhos no contexto da física do estado sólido. Se definirmos $\langle i \pm 1|\hat{H}_e|i\rangle = -\Delta$, independente de i devido à invariância de translação, teremos

$$\hat{H}_e|i\rangle = E_0|i\rangle - \Delta|i+1\rangle - \Delta|i-1\rangle, \quad (2.4)$$

até onde podemos considerar $|i\rangle$ e $|i \pm 1\rangle$ como sendo ortogonais. Já os elementos diagonais de $\hat{H}_e$ na base $|i\rangle$ são todos iguais, devido à invariância translacional, e aqui os faremos zero. Então, fazendo uma aproximação tight binding entre primeiros vizinhos e deixando implícita a soma nos spins para simplificar a notação, temos:

$$\hat{H}_e = - \sum_i \left(t_{i,i+1} |i\rangle\langle i+1| + t_{i+1,i} |i+1\rangle\langle i| \right). \quad (2.5)$$

Para seguir em frente, nós não necessitamos resolver a integral (Eq. 2.3) para obter os coeficientes de $\hat{H}_e$, $t_{i,i+1}$ e $t_{i+1,i}$. Em vez disso, vamos expandi-los até a primeira ordem em $u_{i,i+1}$ e $u_{i+1,i}$ e usar um modelo semi-empírico no qual os coeficientes dessa expansão podem ser estimados empiricamente. Desta forma — considerando a simetria onde a probabilidade do elétron π saltar do estado $|i+1\rangle$ para o $|i\rangle$ é a mesma de saltar do $|i\rangle$ para $|i+1\rangle$, tal que

$t_{i,i+1} = t_{i+1,i}$ — obtemos finalmente o terceiro termo do Hamiltoniano (Eq. 2.1):

$$\hat{H}_e = - \sum_i t_{i,i+1} (|i\rangle\langle i+1| + |i+1\rangle\langle i|) = - \sum_i \left(t_0 - \alpha u_{i,i+1} \right) (|i\rangle\langle i+1| + |i+1\rangle\langle i|), \quad (2.6)$$

em que t_0 é a integral de hopping quando a distensão da ligação σ é zero e α é a constante de acoplamento da rede com a parte eletrônica.

Este Hamiltoniano também poderia ser representado no contexto do formalismo da segunda quantização, apresentado no Apêndice A, da seguinte forma:

$$\hat{H}_e = - \sum_i \left(t_0 - \alpha u_{i,i+1} \right) \left(c_i^\dagger c_{i+1} + c_{i+1}^\dagger c_i \right), \quad (2.7)$$

no qual $c_i^\dagger$ e c_i são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de um elétron π no sítio i . Todo o desenvolvimento teórico por vir poderia se dar nesse formalismo da segunda quantização, entretanto, neste trabalho, optamos por seguir utilizando a notação de Dirac, de bras ($\langle i|$) e kets ($|i\rangle$).

2.1.2 Representação matricial do Hamiltoniano do poliacetileno

A parte eletrônica do Hamiltoniano (Eq. 2.2) é um operador e pode ser representado matricialmente. A representação de $\hat{H}_e$ dependerá da forma como indexamos os sítios, mas a maneira natural é indexar em ordem sequencial $\{1, 2, 3, \dots, N\}$. Desta forma, o $\hat{H}_e$ terá a seguinte representação matricial:

$$\hat{H}_e \doteq - \begin{pmatrix} 0 & t_{1,2} & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_{1,N} \\ t_{1,2} & 0 & t_{2,3} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & t_{2,3} & 0 & t_{3,4} & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_{3,4} & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_{N-1,N} \\ t_{1,N} & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_{N-1,N} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

Essa é a forma mais natural de representar o $\hat{H}_e$, não sendo única e dependendo da maneira como indexamos os sítios. Porém, em todos os casos, a representação deve seguir algumas propriedades. Como todos possuem a mesma energia de sítio, fizemos os elementos da diagonal igual a zero. Além disso, nessa aproximação tight binding, como cada sítio interage com apenas os primeiros vizinhos, dois no caso do poliacetileno, teremos apenas dois elementos não nulos em cada linha ou em cada coluna. Então, numa indexação sequencial e considerando a aproximação de primeiros vizinhos, o sítio i interage apenas com os sítios $i-1$ e $i+1$. Assim, teremos elementos não nulos apenas nas diagonais adjacentes à diagonal principal, $|i\rangle\langle i+1|$ e $|i+1\rangle\langle i|$. Se considerássemos a interação entre segundos vizinhos, também teríamos elementos não nulos na diagonal imediatamente abaixo da subdiagonal e imediatamente acima da superdiagonal.

Note também que os elementos $[\hat{H}_e]_{1,N}$ e $[\hat{H}_e]_{N,1}$ são não nulos. Aqui eles representam a ligação do primeiro sítio do poliacetileno com o último, estabelecendo uma condição de contorno periódica. Por fim, note que a matriz é hermitiana, como era de se esperar para observáveis e, mais especificamente, perceba que nesse caso a matriz é simétrica devido ao termo de hopping ser real.

2.1.3 Valor esperado do Hamiltoniano do poliacetileno

A fim de obter o valor esperado das energias das ligações, procederemos primeiro escrevendo o Hamiltoniano (Eq. 2.1) na base própria, $\{|n\rangle\}$, e, em seguida, calculando o valor esperado de $\hat{H}$, $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$, para um estado $|\Psi\rangle$ descrito por um determinante de Slater.

Representando $\hat{H}_e$ na base $\{|n\rangle\}$, tal que $\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle$, teremos:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 + \sum_{s,i} (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) \sum_{n,n'} (|n\rangle\langle n|i,s\rangle\langle i+1,s|n'\rangle\langle n'| + |n\rangle\langle n|i+1,s\rangle\langle i,s|n'\rangle\langle n'|) . \quad (2.9)$$

Na base própria, $\hat{H}$ é diagonal, ou seja, os elementos de matriz fora da diagonal são nulos. Dessa forma,

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 + \sum_{s,i} (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) \sum_n (\langle n|i,s\rangle\langle i+1,s|n\rangle + c.c) |n\rangle\langle n| \quad (2.10)$$

Agora, para obter o valor esperado de $\hat{H}$, $\langle\hat{H}\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$, consideramos $|\Psi\rangle$ dado pelo determinante de Slater, tal que

$$\langle\hat{H}\rangle = \langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} \langle\Psi|\mathbb{I}|\Psi\rangle + \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 \langle\Psi|\mathbb{I}|\Psi\rangle + \sum_{s,i} (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) \sum_n (\langle n|i,s\rangle\langle i+1,s|n\rangle + c.c) \langle\Psi|n\rangle\langle n|\Psi\rangle \quad (2.11)$$

É possível mostrar, aplicando a álgebra dos operadores criação e aniquilação (ver Apêndice A), que $\langle\Psi|\mathbb{I}|\Psi\rangle = \langle\Psi|\Psi\rangle = 1$ e que $\langle\Psi|n\rangle\langle n|\Psi\rangle = 1$ se $|n\rangle$ é estado ocupado

ou $\langle \Psi | n \rangle \langle n | \Psi \rangle = 0$ se não. Desta forma, o valor esperado do Hamiltoniano é dado por

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 - \sum_i (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) B_{i,i+1}, \quad (2.12)$$

em que, o primeiro somatório é o termo cinético, o segundo é a energia das ligações σ e o terceiro é a energia dos elétrons π , no qual $B_{i,i+1}$ está relacionado à densidade de elétrons π compartilhados entre os sítios i e $i + 1$ e é dado por:

$$B_{i,i+1} = \sum'_{n,s} (\langle n | i, s \rangle \langle i + 1, s | n \rangle + c.c.), \quad (2.13)$$

com o vínculo representado pelo sinal de prime (') no somatório para indicar que a soma é feita apenas sobre os estados ocupados.

2.1.4 Energia e força das ligações σ e π do poliacetileno

O valor esperado para a energia potencial, $\langle \hat{V} \rangle$, pode ser obtido subtraindo o termo cinético da Eq. 2.12. Assim, temos que

$$\langle \hat{V} \rangle = \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 - \sum_i (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) B_{i,i+1}. \quad (2.14)$$

A força de interação entre os sítios i e $i + 1$ é obtida tomando-se o negativo da variação do valor esperado da energia com relação à distensão, $u_{i,i+1}$, dessa ligação. Procedendo desta

forma, temos que

$$F_{i,i+1} = -\frac{\partial \langle \hat{V} \rangle}{\partial u_{i,i+1}} \implies F_{i,j} = -K u_{i,i+1} - \alpha B_{i,i+1} \quad (2.15)$$

onde $-K u_{i,i+1}$ e $-\alpha B_{i,i+1}$ são, respectivamente, as forças das ligações σ e π entre os sítios i e $i+1$, sendo $B_{i,i+1}$ dado pela Eq. 2.13.

2.1.5 Dinâmica das ligações do poliacetileno

Para determinar a dinâmica das ligações podemos obter as equações de movimento resolvendo a equação de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial L}{\partial u_{i,i+1}} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{i,i+1}} \right), \quad (2.16)$$

com a Lagrangiana dada por

$$L = T - V = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} - \sum_i \frac{K}{2} u_{i,i+1}^2 + \sum_i (t_0 - \alpha u_{i,i+1}) B_{i,i+1}. \quad (2.17)$$

Outra alternativa é obter a dinâmica das ligações por meio do formalismo Newtoniano, $\vec{F} = m\vec{a}$, uma vez que agora conhecemos a força de interação entre os sítios, (Eq. 2.15). Seguiremos nesta abordagem a fim de tornar a análise mais simples e acessível. Embora o formalismo Newtoniano seja menos usual, os resultados obtidos por ambos devem ser os mesmos.

Com auxílio da Figura 2.1, aplicando a segunda lei de Newton, primeiro no sítio $i+1$ e depois no sítio i , obtemos as Eqs. 2.18. Aqui, para possibilitar que a força resultante se anule

em uma situação de equilíbrio, uma vez que $\vec{F}_{i,i+1}$ e $\vec{F}_{i,i-1}$ não são colineares, consideramos uma força de vínculo, F_i^ν , perpendicular ao eixo ao longo da molécula atuando nos sítios, de forma que esses sítios se movam apenas na direção deste eixo.

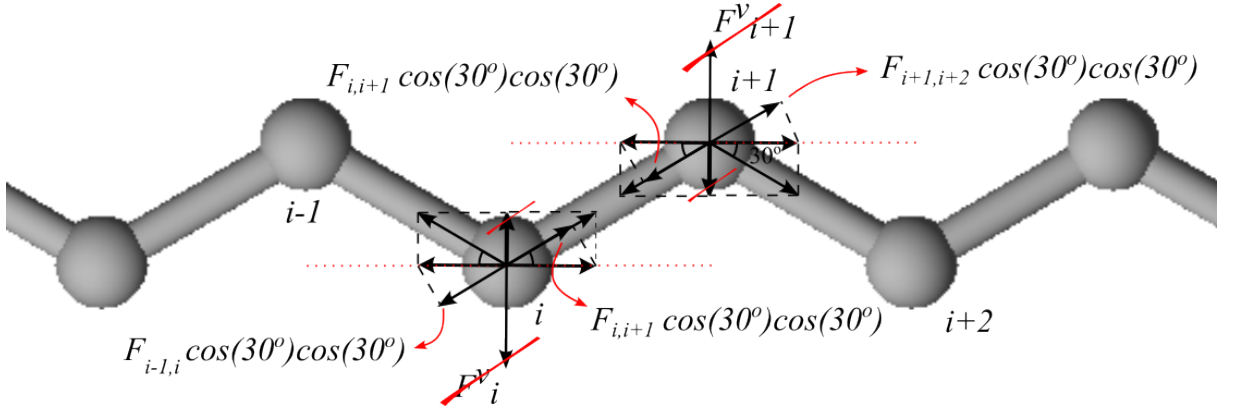


Figura 2.1: Diagrama de forças atuando nos sítios i e $i + 1$ do trans-poliacetileno, responsáveis pela dinâmica da distensão da ligação entre eles.

$$M\ddot{x}_{i+1} = F_{i+1,i+2}\cos(30^\circ)\cos(30^\circ) - F_{i,i+1}\cos(30^\circ)\cos(30^\circ), \text{ e} \quad (2.18)$$

$$M\ddot{x}_i = F_{i,i+1}\cos(30^\circ)\cos(30^\circ) - F_{i-1,i}\cos(30^\circ)\cos(30^\circ).$$

Subtraindo a segunda da primeira, nas Eqs. 2.18, obtemos a seguinte equação para a dinâmica das ligações:

$$M\ddot{u}_{i,i+1} = \frac{3}{4} (F_{i+1,i+2} - 2F_{i,i+1} + F_{i-1,i}), \quad (2.19)$$

ou, usando o módulo das forças de ligação dada pela Eq. 2.15:

$$\ddot{u}_{i,i+1} = \frac{3K}{4M} (u_{i+1,i+2} - 2u_{i,i+1} + u_{i-1,i}) + \frac{3\alpha}{4M} (B_{i+1,i+2} - 2B_{i,i+1} + B_{i-1,i}) \quad (2.20)$$

Note que para resolver o sistema de equações, dadas por 2.20 para cada valor de i e

$\ddot{u}_{i,i+1} = 0$, e obter os valores de $u_{i,i+1}$ precisamos conhecer os valores de $B_{i,i+1}$. Mas, para conhecer os valores de $B_{i,i+1}$, dados por 2.13, precisamos diagonalizar o Hamiltoniano, $\hat{H}$, para obter as funções de onda $\langle n|i, s \rangle$ e, para isso, precisamos conhecer $u_{i,i+1}$, uma vez que o Hamiltoniano depende destes. Assim, a não ser para casos bem específicos (ver Apêndice B), temos um sistema de equações acopladas que não pode ser resolvido analiticamente nem por uma combinação finita de operações algébricas, o que não obsta resolvermos por métodos computacionais por meio de um algoritmo autoconsistente descrito a seguir.

2.1.6 Algoritmo autoconsistente

O processo consiste basicamente em seis etapas, a saber: (1) determinação de um conjunto inicial de deslocamentos $u_{i,i+1}^{old}$, podendo ser todos zeros ou outros valores quaisquer; (2) construção numérica do Hamiltoniano, $\hat{H}$, dada pela Eq. 2.1; (3) diagonalização de $\hat{H}$, obtendo o conjunto de autoestados de energia $|n\rangle$ e os respectivos autovalores E_n ; (4) cálculo do campo de força eletrônico $B_{i,i+1}$ usando os autovetores; (5) atualização da rede $u_{i,i+1}^{new}$ via Eq. 2.20 com $\ddot{u}_{i,i+1} = 0$; (6) por meio de um critério predefinido, verificar se $u_{i,i+1}^{old}$ e $u_{i,i+1}^{new}$ concordam dentro de um limite numérico predefinido. Se a diferença entre eles estiver abaixo do critério, o algoritmo para. O processo retorna ao passo (1) se a condição não for satisfeita, substituindo $u_{i,i+1}^{old}$ por $u_{i,i+1}^{new}$. O estado convergente consistirá no conjunto de deslocamentos da rede, nos autoestados eletrônicos e nos autovalores do último passo autoconsistente.

2.2 Modelo SSH estendido para o grafeno

2.2.1 Hamiltoniano do grafeno

Para resolver a rede de grafeno, usa-se um modelo análogo ao do poliacetileno, o modelo SSH estendido[16, 17, 18, 19]. Porém, aqui, em vez de uma estrutura unidimensional, temos agora uma estrutura bidimensional, em que cada átomo de carbono i tem três primeiros vizinhos j, j' e j'' em vez de dois primeiros vizinhos, como no poliacetileno. Neste caso, o Hamiltoniano do sistema é dado por

$$\hat{H} = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{K}{2} u_{i,j}^2 - \sum_{s, \langle i,j \rangle} (t_0 - \alpha u_{i,j}) (|i, s\rangle \langle j, s| + h.c.), \quad (2.21)$$

no qual, o primeiro somatório, que corresponde ao termo cinético, se dá sobre todos os sítios e p_i e M são o momento linear e a massa de cada sítio. O segundo somatório se dá sobre todas as ligações, contabiliza a energia potencial das ligações σ , sendo K a constante elástica da ligação e $u_{i,j}$ a distensão da ligação entre os sítios i e j em torno do ponto de equilíbrio. Os colchetes nos índices no somatório, $\langle i, j \rangle$, indicam que a soma é realizada para cada ligação que conecta sítios vizinhos. O terceiro termo representa a energia dos elétrons π na rede, um operador que, no contexto da mecânica quântica, está representado na base $\{|i, s\rangle\}$, em que i indexa o sítio em que o elétron π se encontra e s o spin deste, cujos elementos de matriz foram expandidos até primeira ordem em $u_{i,j}$, sendo t_0 a integral de hopping quando a distensão da ligação σ é zero e α a constante de acoplamento da rede com a parte eletrônica.

2.2.2 Representação matricial do Hamiltoniano do grafeno

De forma semelhante à analisada para o poliacetileno, apresentada na Seção 2.1.2, aqui também a representação matricial do operador $\hat{H}_e$ dependerá da forma como indexamos os sítios, mas, diferentemente, aqui no caso 2D não há uma maneira natural de indexar esses sítios como no poliacetileno, 1D, em que esses eram indexados sequencialmente. Apesar disso, qualquer representação apresentará algumas propriedades. Como todos possuem a mesma energia de sítio, fizemos os elementos da diagonal igual a zero. Além disso, como cada sítio interage com apenas os três primeiros vizinhos, temos apenas três elementos não nulos em cada linha e em cada coluna. Novamente aqui, igual ao poliacetileno, a matriz é simétrica devido ao termo de hopping ser real. Portanto, a matriz também é hermitiana, como é de se esperar para observáveis.

Aqui, para apresentarmos uma representação matricial para o $\hat{H}_e$ de um pequeno pedaço de grafeno, com apenas oito sítios, tivemos que fazer uma escolha de indexação. Essa escolha está ilustrada na Figura 2.2 e, para essa forma de indexação, o Hamiltoniano é representado como mostrado na Eq. 2.22.

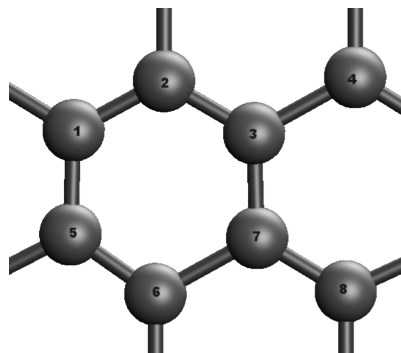


Figura 2.2: Indexação dos sítios de um fragmento de grafeno. Ao impor a condição de contorno periódica adequada, o seu Hamiltoniano, apresentado acima, pode representar de forma aproximada o Hamiltoniano do grafeno.

$$\hat{H}_e \doteq - \begin{pmatrix} 0 & t_{1,2} & 0 & t_{1,4} & t_{1,5} & 0 & 0 & 0 \\ t_{1,2} & 0 & t_{2,3} & 0 & 0 & t_{2,6} & 0 & 0 \\ 0 & t_{2,3} & 0 & t_{3,4} & 0 & 0 & t_{3,7} & 0 \\ t_{1,4} & 0 & t_{3,4} & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{4,8} \\ t_{1,5} & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{5,6} & 0 & t_{5,8} \\ 0 & t_{2,6} & 0 & 0 & t_{5,6} & 0 & t_{6,7} & 0 \\ 0 & 0 & t_{3,7} & 0 & 0 & t_{6,7} & 0 & t_{7,8} \\ 0 & 0 & 0 & t_{4,8} & t_{5,8} & 0 & t_{7,8} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Observe que esta matriz apresenta todas as propriedades mencionadas anteriormente. É simétrica, possui elementos nulos na diagonal principal e apresenta apenas três elementos não nulos em cada linha ou em cada coluna. Observe que, embora os átomos de carbono das bordas de nossa molécula possuam apenas dois vizinhos, a imposição de uma condição de contorno periódica, em forma de toroide, promove a terceira conexão. Já em nanofitas de grafeno, nas quais a condição de contorno periódico se dá apenas em uma dimensão, ao longo do comprimento da fita, alguns átomos das bordas apresentam apenas duas ligações, de forma que algumas linhas e colunas da matriz terão apenas dois elementos não nulos.

2.2.3 Energia e força das ligações do grafeno

Procedendo de forma análoga à da Seção 2.1.3, ou seja, primeiro escrevendo o Hamiltoniano (Eq. 2.21) na base própria, $\{|n\rangle\}$, e, em seguida, calculando o valor esperado de $\hat{H}$, $\langle\Psi|\hat{H}|\Psi\rangle$, no estado $|\Psi\rangle$ dado pelo determinante de Slater, o valor esperado para o Hamiltoniano

do sistema é dado por

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i \frac{p_i^2}{2M} + \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{K}{2} u_{i,j}^2 - \sum_{\langle i,j \rangle} (t_0 - \alpha u_{i,j}) B_{i,j}, \quad (2.23)$$

sendo

$$B_{i,j} = \sum'_{n,s} (\langle n|i, s \rangle \langle j, s|n \rangle + c.c) \quad (2.24)$$

o campo de força eletrônico entre os sítios i e j . O vínculo representado pelo sinal de prime (') no somatório indica que a soma é feita apenas sobre os estados ocupados.

Agora, procedendo de forma análoga à da seção 2.1.4, ou seja, subtraindo o termo cinético da Eq. 2.21 e tomando o gradiente do valor esperado para a energia potencial da ligação com relação à distensão, $u_{i,j}$, dessa ligação, obtemos o valor esperado da energia do sistema e a força de ligação entre os sítios i e j :

$$\langle \hat{V} \rangle = \sum_{\langle i,j \rangle} \frac{K}{2} u_{i,j}^2 - \sum_{\langle i,j \rangle} (t_0 - \alpha u_{i,j}) B_{i,j} \quad (2.25)$$

e

$$F_{i,j} = -\frac{\partial \langle \hat{V} \rangle}{\partial u_{i,j}} \implies F_{i,j} = -K u_{i,j} - \alpha B_{i,j} \quad (2.26)$$

onde $-K u_{i,j}$ e $-\alpha B_{i,j}$ são as forças das ligações σ e π entre os sítios i e j respectivamente.

2.2.4 Dinâmica das ligações do grafeno

Da mesma forma que procedemos na Subseção 2.1.5, aqui usaremos o formalismo Newtoniano, com auxílio do diagrama esquemático ilustrado na 2.3, para obter o sistema de equações que regem a dinâmica das ligações no grafeno.

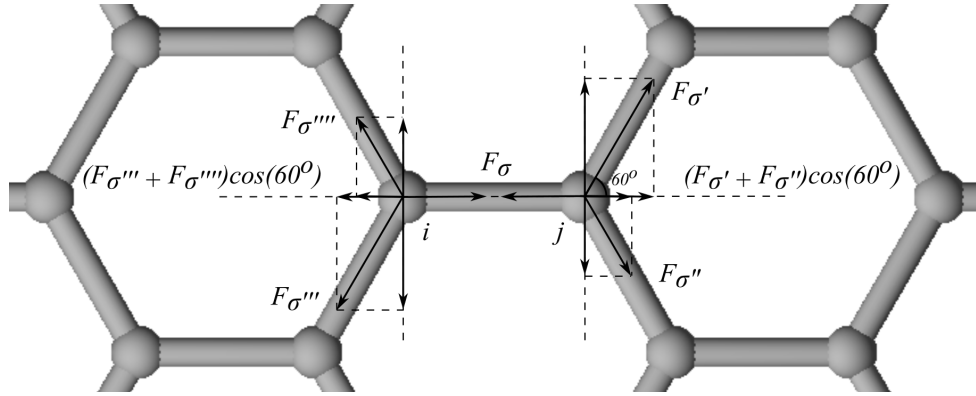


Figura 2.3: Diagrama de forças atuando nos sítios i e j do grafeno, responsáveis pela dinâmica da distensão da ligação entre eles.

Aplicando a segunda lei de Newton, $\vec{F} = m\vec{a}$, em dois sítios vizinhos, i e j , conforme ilustrado na Figura 2.3, temos:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_j &= (F_{\sigma'} + F_{\sigma''}) \cos(60^\circ) - F_{\sigma}, \text{ e} \\ m\ddot{u}_i &= F_{\sigma} - (F_{\sigma'''} + F_{\sigma''''}) \cos(60^\circ), \end{aligned} \quad (2.27)$$

nas quais utilizamos uma notação de índices alternativa, representando por F_{σ} a intensidade da força da ligação entre os sítios i e j , $F_{i,j}$. Do mesmo modo utilizaremos u_{σ} como a distensão da ligação entre os sítios i e j , $u_{i,j}$.

Subtraindo a segunda equação da primeira e usando a Eq. 2.26, obtemos a equação da

dinâmica da ligação σ :

$$\ddot{u}_\sigma = (\ddot{u}_j - \ddot{u}_i) = \frac{1}{2m} (F_{\sigma'} + F_{\sigma''} + F_{\sigma'''} + F_{\sigma''''} - 4F_\sigma), \quad (2.28)$$

$$\ddot{u}_\sigma = \frac{K}{2m} (u_{\sigma'} + u_{\sigma''} + u_{\sigma'''} + u_{\sigma''''} - 4u_\sigma) + \frac{\alpha}{2m} (B_{\sigma'} + B_{\sigma''} + B_{\sigma'''} + B_{\sigma''''} - 4B_\sigma) \quad (2.29)$$

Note que para resolver a Eq. 2.29 no caso estacionário ($\ddot{u}_\sigma$) e obter os valores de $u_{i,j}$ precisamos conhecer os valores de $B_{i,j}$. Porém, para conhecer os valores de $B_{i,j}$, dados pela Eq. 2.24, precisamos diagonalizar o Hamiltoniano, $\hat{H}$, para obter as funções de onda $\langle n|i, s \rangle$ e, para isso, precisamos conhecer $\{u_{i,j}\}$, uma vez que o Hamiltoniano depende destes. Assim, resolvemos o sistema de equações acopladas por meio de um algoritmo autoconsistente análogo ao descrito na Subseção 2.1.6.

2.3 Modelo SSH estendido para sistemas bicamadas

2.3.1 Hamiltoniano de sistemas bicamadas

O modelo Hamiltoniano para sistemas bicamadas de nanofitas de grafeno é uma extensão do modelo monocamada, apresentado na Subseção 2.2.1, adicionado de um termo de

acoplamento entre as camadas. Assim, o Hamiltoniano assume a forma:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_{l,i} \frac{p_{l,i}^2}{2M} + \sum_{l,\langle i,j \rangle} \frac{K}{2} u_{l,i,j}^2 + \\
& - \sum_{l,s,\langle i,j \rangle} (t_0 - \alpha u_{l,i,j}) (|l, i, s\rangle \langle l, j, s| + h.c.) + \\
& - \sum_{i,s} t_{\perp} (|A, i, s\rangle \langle B, i, s| + h.c.),
\end{aligned} \tag{2.30}$$

em que os dois primeiros termos representam as interações já descritas, agora com um índice l ($l = A$ ou B) referente à camada. O último termo representa a interação entre camadas, tratada como uma interação tight binding. O termo $t_{\perp}$ é a energia de acoplamento entre camadas por sítio. Sua magnitude pode ser interpretada como um grau de proximidade entre as camadas. Vale ressaltar que os efeitos em $t_{\perp}$ devido ao deslocamento da rede são desconsiderados, pois consistem em contribuições de ordem superior. Além disso, os colchetes nos índices inferiores indicam que a soma sobre $\langle i, j \rangle$ é realizada para cada ligação que conecta sítios vizinhos da mesma camada.

Observe que o Hamiltoniano da bicamada é invariante em relação à troca de camadas. Em outras palavras, substituir A por B na Eq. 2.30 não altera o operador, não afetando assim a descrição física. Por essa razão, qualquer rotulagem das camadas é uma questão de conveniência. Aqui, adotamos a mesma convenção de trabalhos anteriores[21, 22]. A camada com a maior quantidade de carga (não importa qual) será referida como camada A. Então, a outra será a camada B. Nos resultados a seguir, a camada A será sempre ilustrada primeiro, à esquerda, para facilitar a visualização.

A indexação dos sítios é apresentada na Figura 1.11(b). Um dado sítio i é destacado, cercado por seus três primeiros vizinhos j, j' e j'' . Para todos os fins, o i -ésimo sítio interagirá diretamente apenas com os sítios j, j' e j'' .

2.3.2 Representação matricial do Hamiltoniano de sistemas bicamadas

Para sistemas bicamadas, é natural indexarmos os sítios das duas camadas da mesma forma. Assim, a representação matricial da parte eletrônica do Hamiltoniano de um sistema bicamada, $\hat{H}_e^{(b)}$, apresentada abaixo, fica com uma aparência blocada. Nos blocos que contêm a diagonal principal estão as partes eletrônica dos Hamiltonianos de cada monocamada, $\hat{H}_e^A$ e $\hat{H}_e^B$, que têm a aparência e as propriedades descritas na subseção 2.2.2. Já os blocos que contêm a diagonal secundária, devido à aproximação de tight binding, são matrizes diagonais com todos os elementos iguais a $t_\perp$, que representa a energia de acoplamento entre um sítio na camada A e o seu primeiro vizinho na camada B.

$$\hat{H}_e^{(b)} \doteq \begin{pmatrix} & & & & t_\perp & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ & & & & 0 & t_\perp & 0 & \cdots & 0 \\ & & \hat{H}_e^A & & 0 & 0 & t_\perp & \cdots & 0 \\ & & & & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ & & & & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_\perp \\ t_\perp & 0 & 0 & \cdots & 0 & & & & \\ 0 & t_\perp & 0 & \cdots & 0 & & & & \\ 0 & 0 & t_\perp & \cdots & 0 & & \hat{H}_e^B & & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & t_\perp & & & & \end{pmatrix} \quad (2.31)$$

2.3.3 Dinâmica das ligações em nanofitas de grafeno

A dinâmica das ligações, conforme mostrado na Subseção 2.2.4, é dada por:

$$\ddot{u}_\sigma = \frac{K}{2m} (u_{\sigma'} + u_{\sigma''} + u_{\sigma'''} + u_{\sigma''''} - 4u_\sigma) + \frac{\alpha}{2m} (B_{\sigma'} + B_{\sigma''} + B_{\sigma'''} + B_{\sigma''''} - 4B_\sigma), \quad (2.32)$$

com

$$B_{l,\sigma} = B_{l,i,j} = \sum_{n,s}' (\langle n|l,i,s\rangle \langle l,j,s|n\rangle + c.c.), \quad (2.33)$$

para as ligações localizadas no interior das nanofitas. Porém, para as ligações das bordas, que apresentam apenas duas ou três ligações vizinhas, ao invés de quatro, a dinâmica será diferente.

Caso a ligação apresente duas ou três ligações vizinhas, como ilustrado nas Figuras 2.4 e 2.5, não podemos apenas anular, na Eq. 2.32, o termo referente à força da ligação ausente, pois o sítio contendo duas ligações jamais ficaria em equilíbrio, pois as forças não são colineares. Então, para esses casos das ligações nas bordas, consideraremos uma força de vínculo para que esses sítios estejam restritos a se moverem somente na direção da linha pontilhada mostrada nas Figuras 2.4 e 2.5, da mesma forma como procedemos para o trans-poliacetileno.

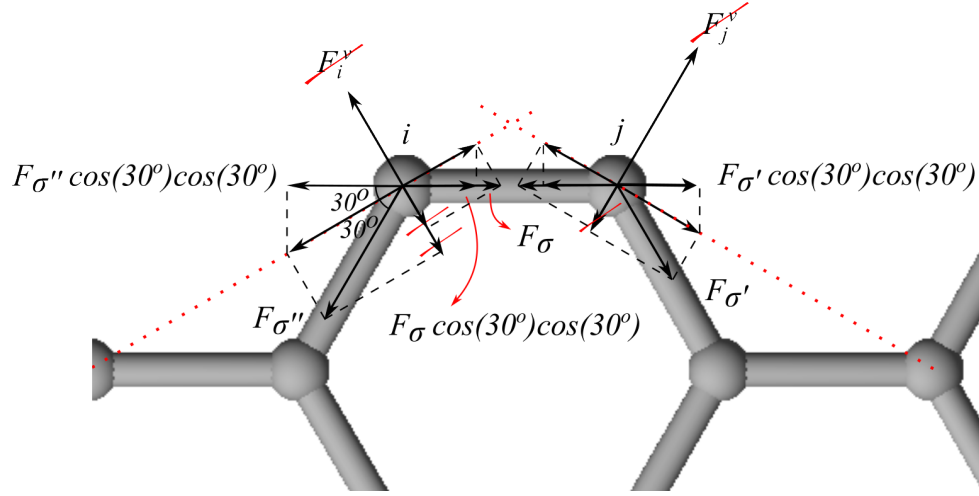


Figura 2.4: Diagrama de forças atuando nos sítios i e j localizados na borda de uma fita de grafeno, responsáveis pela dinâmica da distensão da ligação entre eles. Ligação esta com duas ligações vizinhas.

Desta forma, para o caso da Figura 2.4, teremos:

$$\begin{aligned} m\ddot{x}_j &= F_{\sigma'} \cos(30^\circ) \cos(30^\circ) - F_{\sigma} \cos(30^\circ) \cos(30^\circ), \text{ e} \\ m\ddot{x}_i &= F_{\sigma} \cos(30^\circ) \cos(30^\circ) - F_{\sigma''} \cos(30^\circ) \cos(30^\circ). \end{aligned} \quad (2.34)$$

Subtraindo, em 2.34, a segunda equação da primeira, teremos

$$\ddot{u}_{\sigma} = \frac{3}{4m} (F_{\sigma'} + F_{\sigma''} - 2F_{\sigma}), \text{ ou} \quad (2.35)$$

$$\ddot{u}_{\sigma} = \frac{3K}{4m} (u_{\sigma'} + u_{\sigma''} - 2u_{\sigma}) + \frac{3\alpha}{4m} (B_{\sigma'} + B_{\sigma''} - 2B_{\sigma}). \quad (2.36)$$

E para o caso da Figura 2.5:

de um algoritmo autoconsistente similar ao já descrito na Subseção 2.1.6.

Ressaltamos que simular quasipartículas de carga envolve alterar o número total de elétrons no sistema. Isso significa remover ou adicionar elétrons nos orbitais próximos à energia de Fermi. No caso de pólarons positivos, isso significa remover um elétron do HOMO. Para os negativos, o portador surge ao adicionar elétrons ao LUMO. Em ambos os casos, o efeito é modificar a soma do campo de força eletrônico na Eq. 2.33 e, consequentemente, os estados eletrônicos. O resultado é a formação de quasipartículas carregadas, defeitos localizados que surgem da resposta coletiva do material.

Os parâmetros da Eq. 2.30 são determinados a partir de trabalhos anteriores em GNRs monocamadas e sistemas de bicamadas. São eles: $K = 21 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ [3, 58], $t_0 = 2.7 \text{ eV}$ [59, 52], e $\alpha = 5.2 \text{ eV}/\text{\AA}$ [17]. As redes utilizadas em nossas simulações consistem em nanofitas de grafeno do tipo armchair de várias larguras, 4, 6, 7, 9, 10, em átomos de carbono, todas apresentando comprimento de 80 átomos, com condição de contorno periódica. Consideramos o comprimento da ligação carbono-carbono $a_0 = 1.41 \text{ \AA}$. Com as simulações obtivemos a solução polarônica estática para vários valores de $t_\perp$, variando de 0 a 300 meV.

Nas análises dos resultados a seguir, é conveniente observar a densidade de carga por sítio ($\rho_{l,i,i}$) e a quantidade de carga em cada camada (Q_l). Para isso, definimos essas quantidades da seguinte forma:

$$Q_l = \sum_{i \in l} \rho_{l,i,i} = e \sum_{i \in l} \left[1 - \sum'_{n,s} (\langle n | l, i, s \rangle \langle l, i, s | n \rangle) \right]. \quad (2.40)$$

3.1 Distribuição de carga nas fitas vs acoplamento entre camadas

Mais recentemente, foi relatado a existência de diferentes estados de pólaron em sistemas bicamada[21] e a estabilidade de bipólaron ajustável por tensão[22] em AGNRs bicamada ultra estreitos. No entanto, esses estudos se concentraram em uma única largura de nanofita e o impacto dos efeitos da largura dos sistemas AGNRs bicamada nos pólarons permanece um tópico em aberto.

O primeiro resultado surge ao analisar o efeito do acoplamento entre as camadas, $t_{\perp}$, no perfil de carga do pólaron para diferentes larguras de bicamada. A Figura 3.1 apresenta a distribuição de carga elétrica (ρ) em dois sistemas de bicamada para vários valores de acoplamento. A intensidade do acoplamento é aumentada em segmentos de 10 meV. Na Figura 3.1(b), é apresentada a bicamada de AGNR com uma largura de 7 átomos de carbono, a B7A. A Figura

3.1(c) mostra a B10A. Os núcleos representados em cores quentes denotam maior densidade de carga, enquanto os em cores frias indicam uma acumulação menor. Dois mapas de calor de ρ são colocados juntos para cada valor de acoplamento. Como apontado anteriormente, as densidades ao lado esquerdo são referentes a camada A — a GNR com a maior acumulação de carga — enquanto aquelas ao lado direito correspondem à camada B.

Quando o acoplamento entre as camadas é zero, a camada A é eletricamente carregada com $Q_A = 1e$, enquanto a camada B é neutra. Nesse caso desacoplado, obtemos resultados equivalentes a sistemas de monocamada[16, 60], com a formação de uma área polarizada na camada A. Como a camada A não interage com a B, o resultado é equivalente a ionizar uma monocamada isolada. A acumulação de carga localizada é o perfil de carga de um pólaron, que esta acoplada à distorção local da rede[21].

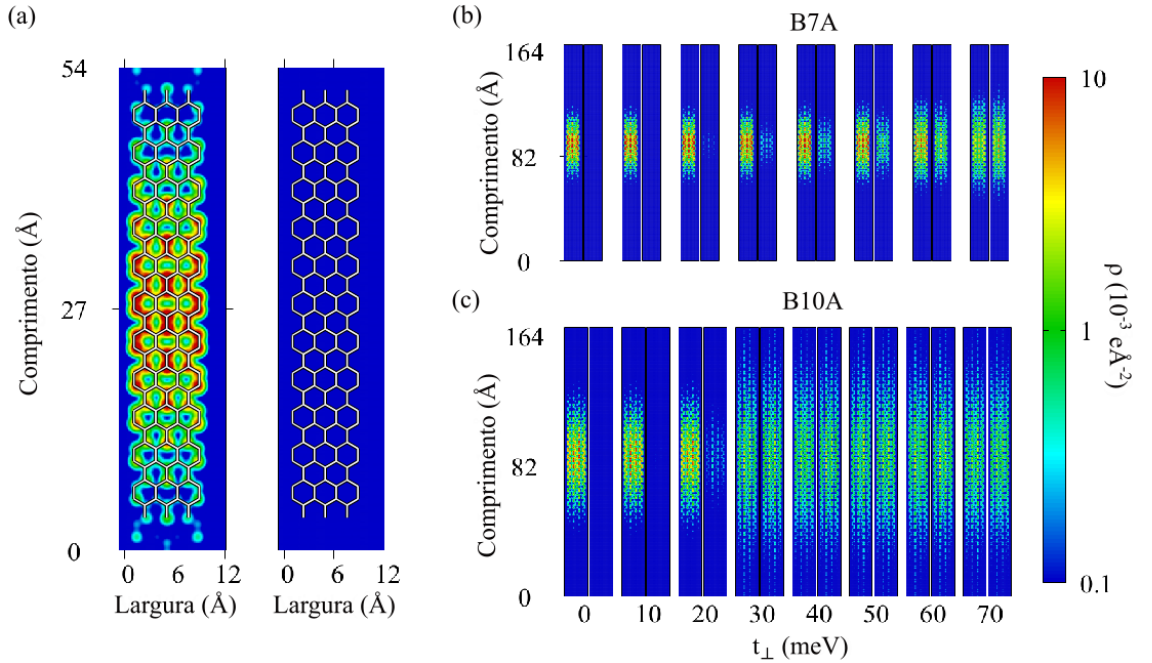


Figura 3.1: Densidade de carga (ρ) vs. acoplamento entre camadas ($t_{\perp}$) nos sistemas B7A (b) e B10A (c). A figura ilustra a transição de fase de poláron simétrico para poláron não simétrico a 30 meV em B10A e 65 meV em B7A. Em (a) é mostrada a distribuição de carga do portador no B7A para $t_{\perp} = 0$ meV em maior ampliação e sob um desenho esquemático da rede.

A presença do acoplamento entre as camadas faz com que essas duas fiquem carregadas. Em outras palavras, há acúmulo de carga nas camadas A e B. Como a carga total deve ser conservada, a quantidade na camada A diminui compensando a crescente carga na camada B. À medida que o acoplamento aumenta, o efeito torna-se mais pronunciado. Eventualmente, para um certo limite de acoplamento, as duas camadas apresentam um estado de compartilhamento de carga igual. Existem duas fases possíveis nas quais os pólarons entre camadas podem existir: os pólarons não simétricos (compartilhamento desigual de carga) e os simétricos (compartilhamento igual).

A Figura 3.1 mostra que a sensibilidade da bicamada a $t_{\perp}$ depende da largura da GNR. Por exemplo, o limite de intensidade de acoplamento ($t_{\perp}^c$) para atingir o polaron simétrico entre as camadas na B7A é de ≈ 65 meV, enquanto na B10A é de ≈ 30 meV. Além disso, o tamanho dos portadores de carga é consideravelmente diferente. O polaron simétrico de B7A se estende por ≈ 8 nm, enquanto o equivalente em B10A tem quase o dobro desse tamanho. Esses resultados demonstram que a largura da bicamada afeta os estados do polaron. Como as mudanças no perfil reverberam no desempenho de transporte[17, 61], o resultado sugere que combinar variações de largura e tensão pode ser uma alternativa para o controle do transporte de carga.

Em relação à forma do polaron, uma das propriedades espaciais mais importantes é seu tamanho. É possível realizar uma melhor análise desse atributo após converter os heatmaps de densidade de carga das nanofitas para uma perspectiva 1D. Isso pode ser feito somando a carga da nanofita de cada cadeia ao longo do eixo da largura. O resultado é expresso na Figura 3.2 para todas as larguras de bicamada. Aqui, a densidade linear na camada A (ρ_A) e na camada B (ρ_B) são mostradas nas Figuras 3.2(a) e 3.2(b), respectivamente. As cores mantêm o mesmo

significado da Figura 3.1.

Na configuração desacoplada, todas as larguras exibem uma estrutura localizada somente na camada A, similar à solução para o caso monocamada. Esse perfil muda quando $t_{\perp}$ aumenta. Eventualmente, há uma transição de fase abrupta, seguida pelo rearranjo da carga. O perfil na camada A se expande e se torna igual ao da camada B. Essa é a transição de pólaron entre camadas de estados não simétricos para simétricos. A intensidade de acoplamento entre camadas associada a esse evento ($t_{\perp}^c$) é marcada por uma linha tracejada branca na Figura 3.2.

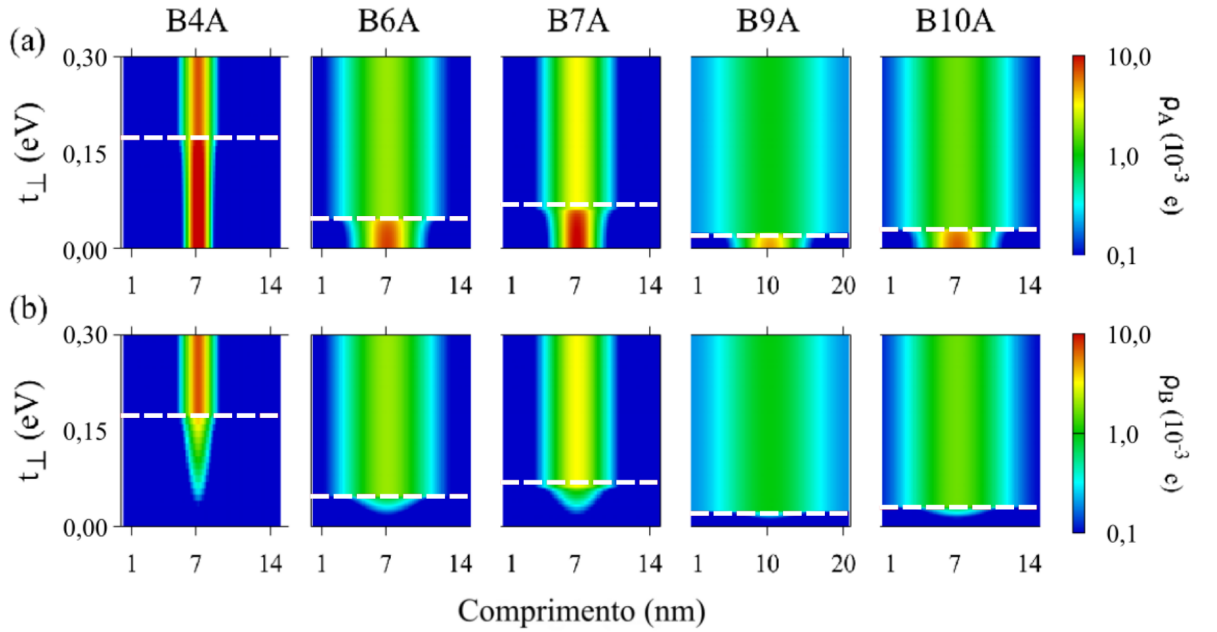


Figura 3.2: Perfis de densidade de carga unidimensionais para os diferentes sistemas de bicamadas na camada A (a) e B (b). A linha tracejada horizontal indica o valor do acoplamento entre camadas que induz a transição do pólaron entre camadas do estado não-simétrico para o estado simétrico.

Observamos que a posição da energia onde ocorre a transição de pólaron não simétrico para simétrico depende da largura. A Figura 3.1 demonstra que o B7A requer um $t_{\perp}$ mais intenso do que o B10A para induzir a transição. Aqui, a Figura 3.2 apresenta a resposta para as demais bicamadas. Como pode ser visto, nanofitas mais largas experimentam a transição para

um $t_{\perp}$ menos intenso, corroborando a indicação anterior.

Acreditamos que esse comportamento resulta da característica de relaxamento facilitado dos GNRs mais largos. Isso pode ser entendido ao considerar o mecanismo de formação da quasipartícula. Em geral, um pólaron se forma como resultado do equilíbrio energético entre interações de rede e eletrônica. Portadores com alta localização de carga trazem fortes deformações da rede para contrabalançar e garantir a coesão, enquanto quasipartículas deslocalizadas trazem deformações mais fracas.

A transição de pólaron entre camadas tem um mecanismo semelhante. A principal diferença é a inclusão da interação entre camadas nesse processo de balanceamento energético. Seu efeito é promover a transferência eletrônica através das camadas, ou seja, o compartilhamento de carga. Se $t_{\perp}$ for forte o suficiente, a formação de duas estruturas localizadas torna-se energeticamente favorável em oposição a um único perfil localizado. A força de interação necessária para induzir essa transição depende da barreira de energia necessária para quebrar o pólaron desacoplado. Em outras palavras, a energia para alterar a acumulação de carga local e a deformação da rede. Se a energia necessária para quebrar o pólaron desacoplado for pequena, o $t_{\perp}$ em que ocorre a transição de fase tenderá a se tornar menor. Esse é o caso das nanofitas mais largas. Os sítios adicionais permitem que o pólaron se desloque mais, sendo distribuído por mais sítios. Consequentemente, a nanofita apresenta um relaxamento atenuado, liberando a energia da rede. O resultado é uma queda no limite de acoplamento entre camadas.

Um detalhe importante surge ao calcular $t_{\perp}^c$. A primeira coluna da Tabela 3.1 apresenta esses resultados para todas as bicamadas. Embora haja uma tendência clara de declínio para larguras crescentes, o comportamento não é monótono. Por exemplo, a transição na B6A ocorre

em $t_{\perp} = 47$ meV. No entanto, aumentar a largura por um único átomo de carbono (B7A) muda esse valor para 69 meV. Esse resultado é uma reminiscência do agrupamento familiar $3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$, em que o comportamento monótono de algumas propriedades eletrônicas só está presente dentro dos membros da mesma família.

Sistema	B4A	B6A	B7A	B9A	B10A
$t_{\perp}^c$ (meV)	174	47	69	20	30
$L_{\text{desacoplado}}$ (nm)	3,2	8,3	6,5	11,0	9,5
$L_{\text{simétrico}}$ (nm)	4,5	13,0	8,8	18,0	11,5

Tabela 3.1: A primeira linha apresenta a magnitude do acoplamento entre camadas que marca a transição de estados não simétricos para simétricos ($t_{\perp}^c$). A segunda e a terceira linhas apresentam o tamanho do pólaron nos casos desacoplado ($L_{\text{desacoplado}}$) e simétrico ($L_{\text{simétrico}}$), respectivamente.

Curiosamente, o tamanho do pólaron obedece à ordem das famílias de larguras. As duas últimas linhas da Tabela 3.1 demonstram esse resultado. Elas apresentam o tamanho do pólaron nos estados desacoplado ($L_{\text{desacoplado}}$) e simétrico ($L_{\text{simétrico}}$). Em ambos os casos, o menor portador é encontrado no B4A, estendendo-se por aproximadamente 3,2 nm quando $t_{\perp} = 0$ eV e 4,5 nm na configuração de compartilhamento de carga igual. Aumentar a largura deslocaliza os portadores devido ao relaxamento adicional promovido pelo confinamento quântico atenuado. No entanto, o aumento não é monotônico. Por exemplo, o pólaron simétrico na B7A é menor que o da B6A por uma diferença de aproximadamente 4,2 nm. Por outro lado, quando restrito a uma família de largura específica, a resposta é monotônica. Os pólarons simétricos entre camadas na B4A, B7A e B10A são, respectivamente, 4,5, 8,8 e 11,5 nm, um claro crescimento monotônico. Um resultado semelhante é observado para o par B6A-B9A. Esse resultado demonstra que o aumento da interação entre a camada força o pólaron a se deslocalizar. Como deformações locais mais profundas da rede são frequentemente associadas a uma massa efetiva

maior[17, 62], os resultados mostram que $t_{\perp}$ pode ser uma ferramenta para melhorar a eficiência do transporte de carga.

3.2 Carga na camada A vs acoplamento entre camadas

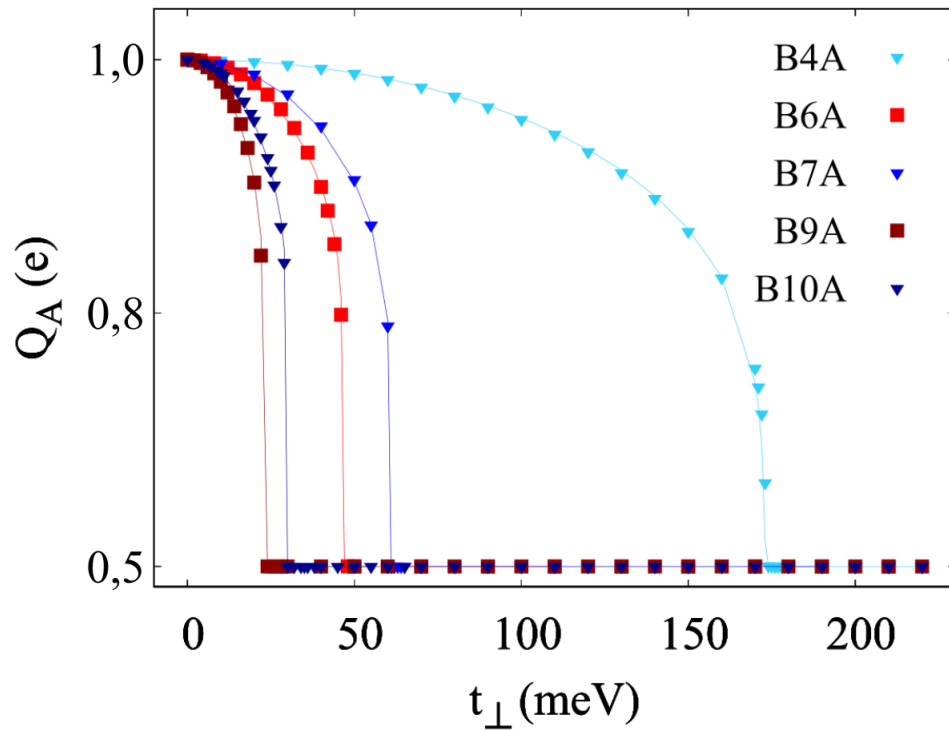


Figura 3.3: Carga na camada A (Q_A) vs. acoplamento entre camadas ($t_{\perp}$) para vários sistemas bicamadas de AGNR. Os pontos representam os valores calculados, enquanto as linhas são as curvas ajustadas de acordo com a Eq. 3.1.

Para entender como as mudanças de energia via $t_{\perp}$ afetam o compartilhamento de carga entre as camadas, calculamos a carga total hospedada na camada A (Q_A) e na camada B (Q_B) seguindo a Eq. 2.40. O resultado é mostrado na Figura 3.3, onde Q_A é apresentado como uma função de $t_{\perp}$ para B4A, B6A, B7A, B9A e B10A. É notável que a carga na camada A, que é $+1e$ quando $t_{\perp} = 0$ eV, diminui abruptamente com uma interação mais forte entre as

camadas. Por sua vez, Q_B é zero para a configuração desacoplada e aumenta progressivamente com $t_{\perp}$ até atingir $1/2e$. A transição de fase ocorre, resultando em um pólaron simétrico. Vale notar que, em geral, a transferência de carga elétrica da camada A para a camada B ocorre em um acoplamento entre camadas mais fraco em fitas mais largas.

Todas as bicamadas exibem a mesma resposta de Q_A , sugerindo a existência de uma expressão generalizada para $Q_A(t_{\perp})$. A determinação dessa função é de interesse, sendo uma ferramenta para analisar o mecanismo geral sem a consideração explícita de cada caso possível. Para isso, propomos a seguinte forma funcional transcendente empírica para $Q_A(t_{\perp})$:

$$Q_A(t_{\perp}) = Q_A(0) \left(1 - \frac{1}{2} \tanh \left(g \frac{t_{\perp}^2}{2Q_A(t_{\perp}) - e} \right) \right), \quad (3.1)$$

em que $Q_A(0)$ é a carga na camada A quando $t_{\perp} = 0$ eV e g é um fator de escala deixado com um parâmetro a ser ajustado.

Obtivemos essa função por meio de um processo empírico analítico. Inicialmente, observamos que $Q_A(t_{\perp})$ apresenta limites assintóticos claros: $1e$ para $t_{\perp} \rightarrow 0$ e $1/2e$ para $t_{\perp} \rightarrow \infty$, o que sugere a adoção de uma forma funcional sigmóide. O comportamento decrescente de Q_A , conforme $t_{\perp}$ aumenta, nos levou a propor uma estrutura inicial do tipo $Q_A(t_{\perp}) = 1 - \frac{1}{2} \tanh(f(t_{\perp}))$. Quanto ao argumento de $\tanh$, identificamos que a assimetria da curva, caracterizada por uma variação acelerada de Q_A com o aumento de $t_{\perp}$, propõe que $f(t_{\perp})$ cresce de forma mais acentuada que linear, motivando o uso de $gt_{\perp}^2$. No entanto, isso não é suficiente, uma vez que o argumento aparenta ir ao infinito na transição de fase, que é marcada pela distribuição simétrica da carga, motivo pelo qual propomos colocar $Q_A - Q_B$, que é igual a

$2Q_A - 1e$, no denominador do argumento.

Os coeficientes ajustados são apresentados na Tabela 3.2 e as curvas correspondentes são as linhas contínuas na Figura 3.3. Devido ao caráter transcendental da função, o procedimento de ajuste não foi realizado por métodos tradicionais de mínimos quadrados. Em vez disso, realizamos um ajuste manual empírico, variando os valores do parâmetro g até que a curva obtida apresentasse boa concordância com os pontos das simulações. Em razão disso, os erros associados aos parâmetros ajustados não foram estimados. Mas um bom ajuste foi encontrado para todos os casos de largura, corroborando a validade do parâmetro escolhido. Além disso, o ajuste requer um único parâmetro, permitindo uma interpretação mais significativa da expressão. A Eq. 3.1 pode ser visto como a soma de duas contribuições. O primeiro termo, $Q_a(0)$, é uma constante que equivale a e . Esta é a carga para a camada A na configuração desacoplada. O segundo termo explica a influência da segunda camada via $t_{\perp}$. Quanto maior o argumento da $\tanh$, mais forte será o compartilhamento de carga. Por essa razão, g pode ser interpretado como a propensão de uma nanofita a ceder carga para uma camada vizinha. A análise da Tabela 3.2 mostra que uma bicamada mais larga tende a compartilhar carga mais facilmente.

Sistema	B4A	B6A	B7A	B9A	B10A
g ($e^{-1}V^{-2}$)	10	120	75	460	280

Tabela 3.2: Parâmetros utilizados no ajuste da Eq. 3.1 aos pontos do gráfico apresentado na Fig. 3.3

No entanto, o comportamento não é monotônico. Um B10A tem $g = 280 e^{-1}V^{-2}$, enquanto, para um B9A, $g = 460 e^{-1}V^{-2}$. Uma discrepância semelhante pode ser observada para o par B6A-B7A. Estas são manifestações das famílias de largura do gap $3p$ e $3p + 1$. Somente dentro de uma dada família, g decai monotonicamente à medida que a largura aumenta.

Esses resultados sugerem que empilhar GNRs de diferentes larguras poderia induzir armadilhas espontâneas de carga em camadas. Combinar uma GNR estreita com uma nanofita mais larga resultaria em uma bicamada com duas regiões exibindo diferentes valores de g . Nesse cenário, esse gradiente de g favoreceria a transferência de elétrons para uma das camadas. Após a excitação, espera-se que o excesso de carga seja deslocada da região de alto g para a região de baixo g , povoando ainda mais a monocamada estreita. Naturalmente, para que essa indicação seja sustentada, nossos resultados devem permanecer válidos para empilhamentos heterogêneos, uma hipótese a ser testada no futuro. Se tal característica for possível, as bicamadas de GNRs poderiam integrar novos eletrônicos flexíveis nos quais a pressão mecânica favorece um caminho de transporte específico dentro do material.

3.3 Densidade de estados vs acoplamento entre camadas

A análise da estrutura de bandas eletrônicas proporciona uma compreensão mais profunda da interação entre os efeitos da largura e $t_{\perp}$. Na Figura 3.4(a), apresentamos os mapas de densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) dos elétrons π em função da energia dos estados e $t_{\perp}$. Destacados em vermelho estão o HOMO e o LUMO para vários valores de acoplamento entre camadas e diferentes larguras dos sistemas de bicamada.

A interação entre camadas afeta significativamente a estrutura de bandas eletrônicas. O perfil depende da largura do AGNR. No entanto, algumas características são comuns em todos os casos. Para valores de $t_{\perp}$ tipicamente acima de 0,17 eV, os orbitais de fronteira se movem em direção a 0 eV com o aumento de $t_{\perp}$, estreitando o gap. Simultaneamente, os

orbitais distantes do nível de Fermi tendem a se espalhar, como evidenciado pelas divisões das regiões azuis. Esse resultado é esperado, causado pela hibridização contínua dos orbitais devido à proximidade da camada promovida por $t_{\perp}$ [21]. O comportamento dos orbitais de fronteira é de especial relevância, merecendo uma análise direta.

A Figura 3.4(b) é a versão ampliada da Figura 3.4(a), destacando o topo da banda de valência. Note que a energia do HOMO cai com o aumento da intensidade do acoplamento entre camadas. Após o limite $t_{\perp}^c$, a tendência decresce, atingindo um valor muito inferior. A partir desse ponto, a energia orbital aumenta linearmente com o acoplamento. Devido à simetria elétron-buraco, os níveis de energia não ocupados, localizados acima de 0 eV, são simétricos aos níveis ocupados, que estão abaixo de 0 eV. Consequentemente, o LUMO exibe uma resposta refletida do HOMO: em um regime de baixo acoplamento, este apresenta um aumento acentuado seguido por uma queda linear após a transição de fase.

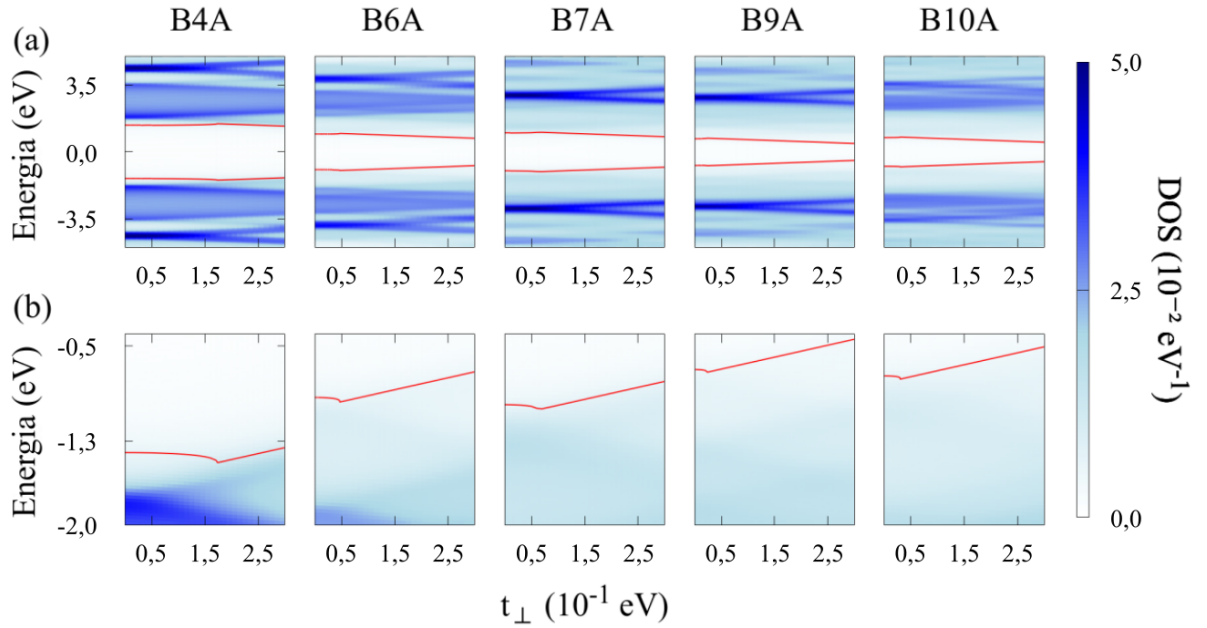


Figura 3.4: (a): Densidade de estados (DOS) vs. acoplamento entre camadas ($t_{\perp}$), destacando as energias do HOMO e LUMO em vermelho. (b): Energia do HOMO vs. $t_{\perp}$.

Uma vez que o estado simétrico é alcançado, novos incrementos em $t_{\perp}$ não levam a mudanças significativas nos perfis de densidade de carga e da rede. Isso pode ser verificado por inspeção da Figura 3.1 após a transição. Quando a bicamada atinge essa configuração, a energia das ligações σ e π permanece constante e a única variação de energia é devido à interação $t_{\perp}$ entre camadas. É por isso que a energia do HOMO e LUMO mudam linearmente com esse acoplamento na fase simétrica.

Note, na Figura 3.4(b), que, em geral, a energia do HOMO é mais baixa para fitas mais estreitas. Mas, para um dado p , a energia do HOMO em sistemas da família $3p + 1$ é mais baixa do que na família $3p$, seguindo o comportamento não monotônico característico das famílias[46, 47]. Assim, a energia do HOMO na B7A é mais baixa do que na B6A; e a da B10A

é mais baixa do que na B9A. Portanto, em geral, reduzir a largura da bicamada aumenta o nível de energia do LUMO, uma vez que os dois orbitais de fronteira são simétricos em relação a 0 eV. O resultado é uma redução do gap de energia com o aumento da largura. Esse resultado é esperado, considerando que os AGNRs se transformam em grafeno, que possui gap zero, quando a largura vai para o infinito.

3.4 Gap de energia

Uma análise quantitativa do gap de energia (Δ) revela uma característica importante das bicamadas de AGNRs. A Figura 3.5 apresenta o gap como função de $t_{\perp}$. As cores indicam a largura da bicamada, seguindo a mesma convenção da Figura 3.3. Em geral, Δ exibe a mesma resposta ao aumento de $t_{\perp}$. Perto da configuração desacoplada, ela aumenta gradualmente. Quando a força do acoplamento atinge $t_{\perp}^c$, o gap decai linearmente. O destaque da Figura 3.5 enfatiza esse comportamento ao mostrar detalhadamente a resposta da B6A. Portanto, a transição do pólaron entre camadas pode ser reconhecida na resposta do gap como um pico. Essa forma funcional não é surpreendente, considerando o comportamento dos orbitais de fronteira. Antes da transição, estes se afastaram do nível de Fermi, aumentando o gap. No regime simétrico, os orbitais se movem linearmente para essa região. O resultado é um decaimento linear do gap.

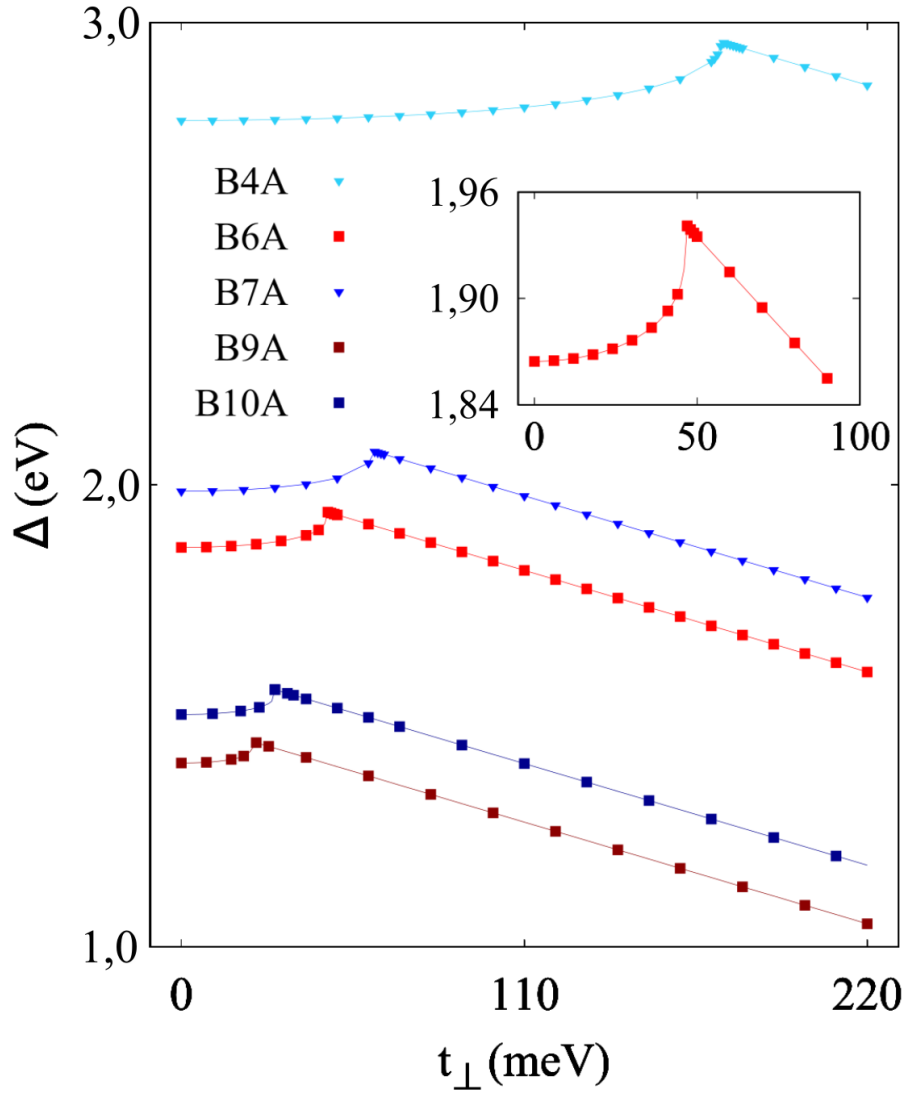


Figura 3.5: Gap de energia como uma função de $t_{\perp}$. As cores seguem a mesma convenção da Figura 3.3. O detalhe é uma versão ampliada do painel, focando na B6A.

Os resultados demonstram que Δ ainda obedece à regra de classificação das AGNRs em famílias. Esse resultado não é surpreendente, considerando que os orbitais de fronteira seguem esse padrão para todos os valores de acoplamento. Mais importante ainda, a interação entre camadas altera significativamente a magnitude do gap. Por exemplo, quando $t_{\perp} \leq 0,4$ eV, Δ varia até 0,6 eV. Esse resultado mostra que controlar a distância entre camadas pode alterar

o desempenho da bicamada em dispositivos optoeletrônicos. Lembramos que tais aplicações dependem fortemente da magnitude do gap. Portanto, essa flexibilidade poderia beneficiar a nanoeletrônica no futuro.

Deve-se notar que a tendência decrescente de Δ não deve ser mantida indefinidamente. Em um regime de alta pressão (alto $t_{\perp}$), a modelagem deve ser revisada para incluir interações concorrentes, como a repulsão de Coulomb entre as camadas, como evidenciado na referência [63]. Estimativas anteriores indicam que o $t_{\perp}$ de grafeno bicamada em equilíbrio é de aproximadamente 0,4 eV[30]. Aqui, usamos esse resultado como referência para indicar a faixa limitante na qual o modelo atual pode ser aplicado.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

Obtivemos soluções do tipo pólaron para a rede em sistemas de bicamadas de nanofitas de grafeno com borda do tipo armchair usando uma versão estendida bidimensional do modelo SSH, Su-Schrieffer-Heeger[3, 4, 16]. Realizamos simulações computacionais em sistemas bicamadas de AGNR com cinco larguras diferentes: B4A, B6A, B7A, B9A e B10A. Observamos os pólarons intercamadas, caracterizados por um rearranjo local das distorções da rede acoplado a uma distribuição de carga. Calculamos os níveis de energia, a largura do bandgap e as distribuições de carga para vários regimes de acoplamento entre as camadas.

Com as simulações, foi possível constatar que aumentar a largura deslocaliza os portadores devido ao relaxamento adicional promovido por um confinamento quântico atenuado. No entanto, o aumento não é monotônico, mas segue a regra das famílias de largura $3p$, $3p + 1$, $3p + 2$ [46, 47]. Por exemplo, o pólaron simétrico na B7A é menor que o da B6A por uma diferença de aproximadamente 4,2 nm. Por outro lado, quando restrito a uma família de largura específica, a resposta é monotônica. Os pólarons simétricos entre camadas na B4A, B7A e B10A apresentam comprimentos aproximados de 4,5, 8,8 e 11,5 nm, respectivamente, um claro

crescimento monotônico. Um resultado semelhante é observado para o par B6A-B9A. Esse resultado demonstra que o aumento da interação entre as camadas força o pólaron a se deslocar. Como deformações locais mais intensas da rede são frequentemente associadas a uma massa efetiva maior[17, 62], os resultados mostram que o acoplamento $t_{\perp}$ entre as camadas nos sistemas bicamadas pode ser uma ferramenta para melhorar a eficiência do transporte de carga.

Os resultados mostram também que a transição de fase de pólarons de não simétrica para simétrica depende da largura da nanofita e da sua família. De maneira geral, a transição de fase, caracterizada por uma distribuição de carga igual entre as duas camadas, ocorre a um acoplamento menor para fitas mais largas. A largura da banda de energia é menor para fitas mais largas, com variações de até 0,6 eV. Esse resultado é de interesse tecnológico, pois indica que a combinação de tensões com mudanças na largura pode ser uma ferramenta poderosa para controlar o tamanho do gap de energia. Adicionalmente, a transição de fase abrupta, caracterizada pela redistribuição repentina de carga entre as camadas em uma intensidade específica de acoplamento, sugere uma potencial aplicação no desenvolvimento de sensores, uma vez que o acoplamento entre as camadas pode ser controlado por variações de pressão.

Além disso, algumas larguras de AGNRs são mais propensas a compartilhar carga com uma camada vizinha. Por exemplo, a força de acoplamento entre camadas necessária para induzir um compartilhamento igual de carga em uma bicamada composta por 4AGNRs é de aproximadamente 174 meV, enquanto cai para cerca de 20 meV no caso de 9AGNR. Esse atributo e outras propriedades dos pólarons seguem a regra das famílias, onde uma variação monotônica com o aumento da largura é encontrada para AGNRs pertencentes ao mesmo conjunto. Portanto, os efeitos da largura podem servir para projetar caminhos eletrônicos induzidos

por tensão em empilhamentos heterogêneos. Este trabalho sugere um cenário promissor para a integração de bicamadas de AGNRs em novas nanoeletrônicas flexíveis.

APÊNDICE A

SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

Aqui, apresentaremos o formalismo da segunda quantização, no qual o estado é descrito por operadores, em vez de vetores da primeira quantização. Nesse contexto, podemos definir operadores de criação e aniquilação, que criam e aniquilam, respectivamente, uma partícula num determinado spin-orbital χ_i . Esse formalismo tem se mostrado conveniente para tratar sistemas de muitos corpos, nos quais o número de partículas e, conseqüentemente, o tamanho do espaço podem variar, como acontece em sistemas abertos ou na teoria quântica de campos. Nesses sistemas, o formalismo da primeira quantização se torna menos conveniente. A principal dificuldade é que, para cada número de partículas, é necessário definir um novo espaço de Hilbert.

Na segunda quantização, usamos operadores de criação e aniquilação que agem sobre o espaço de Fock, o que simplifica a descrição dos estados de muitos corpos. Cada estado de N partículas é construído aplicando operadores de criação no estado do vácuo. Esses estados po-

dem, então, ser aumentados ou reduzidos aplicando-se os operadores de criação e aniquilação.

Assim, neste apêndice, definiremos os operadores de criação ($c_i^\dagger$) e aniquilação (c_i) de férmions, bem como determinaremos suas propriedades algébricas de forma consistente com a propriedade de antisimetria da função de onda para essas partículas. Mostraremos como os estados no formalismo da primeira quantização são apresentados no da segunda quantização. Em seguida, calculamos o overlap entre dois estados de muitos corpos fermiônicos, resultado este utilizado na Subseção 2.1.3.

Além disso, apresentaremos, no formalismo da segunda quantização, os operadores de um e dois elétrons, que, no contexto da física molecular e da química quântica, surgem no Hamiltoniano que descreve o comportamento de um sistema molecular. Esses operadores são fundamentais para a formulação de métodos de estrutura eletrônica, como Hartree-Fock e a teoria do funcional da densidade (DFT). O operador de um elétron descreve os termos que afetam um único elétron individualmente, ou seja, a energia cinética do elétron e o potencial eletrostático devido aos núcleos. Já o operador de dois elétrons descreve a interação coulombiana entre pares de elétrons.

Por fim, a título de completude, mostraremos os operadores de criação ($b_i^\dagger$) e aniquilação (b_i) de bósons, bem como suas propriedades algébricas consistentes com a propriedade de simetria da função de onda de sistemas bosônicos.

A.1 Operador de criação de férmions, $c^\dagger$

O operador de criação, $c^\dagger$, é um operador que cria um férmion no spin-orbital χ_i quando aplicado a um estado representado no espaço dos *kets*, tal como:

$$c_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.1})$$

A ordem de aplicação do operador é importante em sistemas fermiônicos devido à propriedade de antisimetria da função de onda. Assim,

$$\begin{aligned} c_j^\dagger c_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle &= c_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \text{ e} \\ c_i^\dagger c_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle &= c_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Para férmions, os dois estados obtidos nas Eqs. A.2 são diferentes, e a antisimetria implica que $|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle$, ou seja,

$$\begin{aligned} c_i^\dagger c_j^\dagger &= -c_j^\dagger c_i^\dagger, \text{ ou} \\ \{c_j^\dagger, c_i^\dagger\} &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Em particular, para $i = j$, temos que

$$c_i^\dagger c_i^\dagger = -c_i^\dagger c_i^\dagger = 0, \quad (\text{A.4})$$

o que significa que não podemos criar dois férmions no mesmo estado. Assim, recuperamos, no

contexto da segunda quantização, o princípio da exclusão de Pauli, que afirma que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico.

A.2 Operador de aniquilação de férmions, $c = (c^\dagger)^\dagger$

Agora, considere o estado

$$|\underline{K}\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle = c_i^\dagger |\chi_j\rangle, \quad (\text{A.5})$$

cuja representação no espaço dual, gerado por um conjunto de *bras*, é dada por

$$\langle \underline{K} | = \langle \chi_j | (c_i^\dagger)^\dagger = \langle \chi_j | c_i. \quad (\text{A.6})$$

Impondo a normalização a esse estado, ou seja, fazendo $\langle \underline{K} | \underline{K} \rangle = 1$, e usando as Eqs. A.5 e A.6 temos que

$$\begin{aligned} \langle \chi_j | c_i | \chi_i \chi_j \rangle &= 1, \text{ ou} \\ \langle \chi_j \chi_i | \chi_i \chi_j \rangle &= \langle \chi_j | \chi_j \rangle = 1 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Assim, observe que c_i atua como operador de criação quando aplicado à esquerda, no *bra*, ou como operador de aniquilação quando aplicado à direita, no *ket*. No espaço dos *kets*, c_i aniquila um férmion que se encontra no spin-orbital χ_i .

Agora, tomando o hermitiano da Eq. A.3, temos que

$$\begin{aligned} c_j c_i &= -c_i c_j, \text{ ou} \\ \{c_i, c_j\} &= 0, \end{aligned} \tag{A.8}$$

o que, fisicamente, representa a impossibilidade de aniquilar um férmion inexistente.

Das relações algébricas de interesse, já obtivemos duas, Eqs. A.3 e A.8. Agora, queremos determinar $\{c_i^\dagger, c_j\}$. Para isso, consideremos primeiramente o caso particular em que $i = j$ e apliquemos o anticomutador a um estado $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$:

$$\begin{aligned} \{c_i^\dagger, c_i\}|\chi_k \dots \chi_l\rangle &= (c_i^\dagger c_i + c_i c_i^\dagger)|\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle = \mathbb{I}|\chi_k \dots \chi_l\rangle \rightarrow \\ &\rightarrow \{c_i^\dagger, c_i\} = \mathbb{I}. \end{aligned} \tag{A.9}$$

Agora, para o caso em que $i \neq j$, há quatro situações distintas para a operação $(c_i^\dagger, c_j + c_j, c_i^\dagger)|\chi_k \dots \chi_l\rangle$: (i) somente $i \in \{k \dots l\}$; (ii) somente $j \in \{k \dots l\}$; (iii) i e $j \in \{k \dots l\}$; e (iv) i e $j \notin \{k \dots l\}$. Nos quatro casos, o resultado da operação é zero. É imediato que a operação resulta em zero para os casos (i), (ii) e (iii), pois não é possível criar um férmion em um estado χ_i já ocupado nem aniquilar um férmion de um estado χ_i desocupado. O caso (ii) resultará em zero devido à antisimetria da função de onda para férmions, que troca o sinal ao permutarmos

os férmions dos estados j e k , como segue:

$$\begin{aligned}
& (c_i^\dagger c_j + c_j c_i^\dagger) |\chi_k \dots \chi_j \dots \chi_l\rangle = \\
& c_i^\dagger c_j |\chi_k \dots \chi_j \dots \chi_l\rangle + c_j c_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_j \dots \chi_l\rangle = \\
& -c_i^\dagger c_j |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle + c_j c_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_j \dots \chi_l\rangle = \\
& -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle + c_j |\chi_i \chi_k \dots \chi_j \dots \chi_l\rangle = \\
& -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - c_j |\chi_j \chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle = \\
& -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle = \\
& -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle + |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle = 0.
\end{aligned} \tag{A.10}$$

Portanto, das Eqs. A.9 e A.10, temos que:

$$\{c_i^\dagger, c_j\} = \delta_{ij}. \tag{A.11}$$

Em resumo, para férmions, temos as seguintes relações algébricas entre os operadores de criação e aniquilação:

$$\begin{aligned}
\{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} &= 0, \\
\{c_i, c_j\} &= 0, \\
\{c_i^\dagger, c_j\} &= \delta_{ij}.
\end{aligned} \tag{A.12}$$

A.3 Representação de um estado na segunda quantização

No formalismo da segunda quantização, usamos operadores em vez dos vetores como na primeira quantização. Os estados podem ser gerados pela aplicação de operadores de criação no estado de vácuo, e esses estados podem ser aumentados ou diminuídos pela aplicação dos operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Ao entender a álgebra desses operadores, podemos também realizar a mudança do formalismo entre a primeira e a segunda quantização.

Considere $\{|\rangle\}$ o estado do vácuo, caracterizado por normalidade e completeza, ou seja, $\langle|\rangle = 1$ e $|\rangle\langle| = \mathbb{I}$. A partir desse estado do vácuo, não podemos aniquilar nenhuma partícula, mas podemos gerar um estado de uma partícula e aumentar esse estado por meio da aplicação de operadores de criação da seguinte maneira:

$$c_i|\rangle = 0; \quad (\text{A.13})$$

$$|\chi_i\rangle = c_i^\dagger|\rangle; \quad (\text{A.14})$$

$$|\chi_i\chi_j\rangle = c_i^\dagger c_j^\dagger|\rangle; \text{ e} \quad (\text{A.15})$$

$$|\chi_i\chi_j\chi_k\rangle = c_i^\dagger c_j^\dagger c_k^\dagger|\rangle. \quad (\text{A.16})$$

Nesta representação, o overlap entre estados, que era obtido a partir do produto escalar entre vetores na primeira quantização, pode ser obtido a partir da álgebra desses operadores no formalismo da segunda quantização.

A.4 Overlap de estados fermiônicos

Considere dois estados distintos de um sistema de muitos corpos, $|\underline{K}\rangle$ e $|\underline{L}\rangle$, tais que

$$|\underline{K}\rangle = |\dots\chi_i\dots\chi_j\dots\rangle \text{ e} \quad (\text{A.17})$$

$$|\underline{L}\rangle = |\dots\chi_k\dots\chi_l\dots\rangle, \quad (\text{A.18})$$

sendo os spins-orbitais implícitos nas reticências coincidentes entre os dois estados. Então, o overlap entre esses estados será dado por

$$\begin{aligned} \langle \underline{K} | \underline{L} \rangle &= \langle |c_j c_i c_k^\dagger c_l^\dagger| \rangle = \langle |c_j(\delta_{ik} - c_k^\dagger c_i) c_l^\dagger| \rangle = \\ &= \langle |c_j c_l^\dagger| \rangle \delta_{ik} - \langle |c_j c_k^\dagger c_i c_l^\dagger| \rangle = \\ &= \langle |(\delta_{jl} - \cancel{c_l^\dagger c_j})| \rangle \delta_{ik} - \langle |c_j c_k^\dagger(\delta_{il} - \cancel{c_l^\dagger c_i})| \rangle = \\ &= \delta_{jl} \delta_{ik} - \langle |(\delta_{jk} - \cancel{c_k^\dagger c_j})| \rangle \delta_{il} = \\ &= \delta_{jl} \delta_{ik} - \delta_{jk} \delta_{il}. \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

Dessa relação geral, podemos inferir que esse overlap resulta em 1 no caso de os dois estados serem idênticos, ou seja, $i = k$ e $j = l$; resulta em -1 se um estado é obtido a partir do outro por permutação de dois spins-orbitais, ou seja, $i = l$ e $j = k$; e resulta em zero se algum spin-orbital ocupado em um estado não estiver ocupado no outro, ou seja, se $i \neq k$ e $i \neq l$ ou $j \neq k$ e $j \neq l$. Este resultado é utilizado na Subseção 2.1.3 no cálculo do valor esperado das energias de ligação do poliacetileno.

A.5 Operadores de um e dois elétrons

Da mesma forma que os vetores de estado ($|i\rangle$) da primeira quantização podem ser representados por operadores de criação ($c^\dagger$) e aniquilação (a) no formalismo da segunda quantização, os operadores representados por projetores ($|i\rangle\langle j|$) na primeira quantização também podem ser representados no contexto da segunda quantização.

A título de exemplo, apresentaremos, no formalismo da segunda quantização, os operadores de um e dois elétrons, que, no contexto da física molecular e da química quântica, surgem naturalmente no Hamiltoniano que descreve o comportamento de um sistema molecular, composto por núcleos e elétrons em interação. Esses operadores são fundamentais para a formulação de métodos de estrutura eletrônica, como Hartree-Fock e a teoria do funcional da densidade (DFT). O operador de um elétron, $\hat{\mathcal{O}}_1$, descreve os termos que dependem das coordenadas de um único elétron individualmente. Em um sistema molecular, este inclui a energia cinética do elétron e o potencial eletrostático devido aos núcleos. Já o operador de dois elétrons, $\hat{\mathcal{O}}_2$, descreve a interação coulombiana entre pares de elétrons.

Assim, para o operador de um elétron:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{O}}_1 &= \sum_{i,j} |i\rangle\langle i| \hat{\mathcal{O}}_1 |j\rangle\langle j| = \sum_{i,j} \langle i| \hat{\mathcal{O}}_1 |j\rangle |i\rangle\langle j| = \sum_{i,j} \langle i| \hat{\mathcal{O}}_1 |j\rangle c_i^\dagger | \rangle \langle | c_j \rightarrow \\ &\rightarrow \hat{\mathcal{O}}_1 = \sum_{i,j} \langle i| \hat{\mathcal{O}}_1 |j\rangle c_i^\dagger c_j.\end{aligned}\tag{A.20}$$

E para o operador de dois elétrons:

$$\begin{aligned}
 \hat{O}_2 &= \sum_{i,j,k,l} |ij\rangle \langle ij| \hat{O}_2 |kl\rangle \langle kl| = \sum_{i,j,k,l} \langle ij| \hat{O}_2 |kl\rangle |ij\rangle \langle kl| = \sum_{i,j,k,l} \langle ij| \hat{O}_2 |kl\rangle c_i^\dagger c_j^\dagger | \rangle \langle | c_k c_l \rightarrow \\
 &\rightarrow \hat{O}_2 = \sum_{i,j,k,l} \langle ij| \hat{O}_2 |kl\rangle c_i^\dagger c_j^\dagger c_k c_l.
 \end{aligned}
 \tag{A.21}$$

A.6 Operadores de criação e aniquilação de bósons, $b^\dagger$ e b

Nas seções anteriores, apresentamos os operadores de criação e aniquilação de partículas de sistemas fermiônicos, formados por partículas com spin semi-inteiro, como elétrons, e caracterizados pela antisimetria da função de onda. Para sistemas bosônicos, formados por partículas de spin inteiro, como fótons, pares de Cooper e átomos de hélio-4, e caracterizados pela simetria da função de onda, a álgebra dos operadores de criação e aniquilação deve ser diferente. Para sistemas de bósons, o caráter simétrico da função de onda permite que mais de uma partícula ocupe o mesmo spin-orbital. Em razão disso, aqui usaremos uma notação diferente para representar os estados. Representaremos um determinado estado, $|n_1 n_2 \dots n_i \dots\rangle$, em termos do número de ocupação n_i , no qual n_i indica o número de partículas presentes no spin-orbital χ_i .

Então, para bósons, seguindo um procedimento análogo ao das seções anteriores, mas considerando a simetria da função de onda, obtêm-se as seguintes relações algébricas entre os

operadores de criação e aniquilação:

$$\begin{aligned}[b_i^\dagger, b_j^\dagger] &= 0, \\ [b_i, b_j] &= 0, \\ [b_i^\dagger, b_j] &= \delta_{ij}.\end{aligned}\tag{A.22}$$

Utilizando as propriedades algébricas apresentadas acima, Eqs. A.22, e impondo condições de normalização, obtêm-se também a ação desses operadores sobre estados de número ocupacionais:

$$\begin{aligned}b_i^\dagger |n_1 n_2 \dots n_i \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1 n_2 \dots n_i + 1 \dots\rangle, \text{ e} \\ b_i |n_1 n_2 \dots n_i \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, n_2 \dots n_i - 1 \dots\rangle.\end{aligned}\tag{A.23}$$

Note que $n_i = 0 \rightarrow b_i |n_1 n_2 \dots n_i \dots\rangle = 0$, ou seja, não é possível aniquilar um bóson de um estado vazio, da mesma forma como obtido para férmions. Já para o operador de criação, não há limites para se criar bósons em um mesmo estado quântico, diferentemente do observado para férmions.

APÊNDICE B

SOLUÇÕES ANALÍTICAS DO MODELO SSH

Neste Apêndice, exporemos soluções analíticas do modelo SSH para dois casos particulares: trans-poliacetileno não dimerizado; e trans-poliacetileno perfeitamente dimerizado. Em resumo, diagonalizaremos o Hamiltoniano do sistema nessas configurações e obteremos os autovalores de energia. Deste resultado procederemos com algumas análises que permitirão tirarmos várias conclusões tais como, qual é a configuração mais estável, como se distribui os níveis de energia e como é o gap de energia entre os estados ocupados e desocupados.

B.1 Solução analítica para o trans-poliacetileno não dimerizado

Queremos obter os autovalores de energia do trans-poliacetileno para o caso particular estático e em que não há distensão das ligações σ entre um sítio n e seu primeiro vizinho $n + 1$,

ou seja $u_{n,n+1} = 0$. Note que aqui usamos uma notação para a indexação diferente da utilizada nos capítulos anteriores. Neste apêndice indexaremos os sítios com n e deixaremos i para representar a unidade imaginária de um número pertencente ao conjunto dos complexos. Então, o que queremos é diagonalizar $\hat{H}$ do trans-poliacetileno dado pela Eq. 2.1 sem o termo cinético e com $u = 0$. Para esse caso particular, a Hamiltoniana assume a seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_n t_0 (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|), \quad (\text{B.1})$$

ou, em representação matricial:

$$\hat{H} \doteq - \begin{pmatrix} 0 & t_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_0 \\ t_0 & 0 & t_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & t_0 & 0 & t_0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_0 \\ t_0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

A ideia mais natural é a que podemos diagonalizar essa matriz resolvendo a equação secular, $\det(\hat{H} - E\mathbb{I}) = 0$, ou seja, calculando os valores de E que anulem o determinante,

$$- \begin{vmatrix} E & t_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & t_0 \\ t_0 & E & t_0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & t_0 & E & t_0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & t_0 & E & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & E & t_0 \\ t_0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & t_0 & E \end{vmatrix} = 0. \quad (\text{B.3})$$

Entretanto, para muitos sítios esta operação pode ser complicada. Então, procederemos de outra forma. A diagonalização e os autovalores de energia surgem naturalmente ao fazermos uma transformação ($\{|n\rangle\} \rightarrow \{|\theta\rangle\}$), ou seja, do espaço gerado pela base ortonormal e completa $|n\rangle$ para outro espaço gerado também por uma base ortonormal e completa $|\theta\rangle$, tais que,

$$\begin{aligned} \langle n|n'\rangle &= \delta_{n,n'}, \sum_n |n\rangle\langle n| = \mathbb{I}, \\ \langle \theta|\theta'\rangle &= \delta_{\theta,\theta'}, \text{ e } \sum_{\theta} |\theta\rangle\langle \theta| = \mathbb{I}, \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

de onde decorre, ao expandirmos $|\theta'\rangle$ na base $|n\rangle$ em $\langle \theta|\theta'\rangle = \delta_{\theta,\theta'}$ que:

$$\sum_n \langle \theta|n\rangle\langle n|\theta'\rangle = \delta_{\theta,\theta'} \rightarrow \langle n|\theta\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{in\theta}; \quad (\text{B.5})$$

$$\begin{aligned} |\theta\rangle &= \sum_n e^{-in\theta} |n\rangle; \text{ e} \\ |n\rangle &= \sum_{\theta} e^{in\theta} |\theta\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Essa transformação equivale a uma transformação de Fourier e é conhecida como Teorema de

Bloch no contexto da Física do Estado Sólido.

Aplicando a transformação dada por B.6 na Hamiltoniana (Eq. B.1), esta toma a seguinte forma:

$$\hat{H} = - \sum_n \sum_{\theta, \theta'} t_0 \left(e^{in\theta} |\theta\rangle \langle \theta'| e^{-i(n+1)\theta'} + e^{i(n+1)\theta} |\theta\rangle \langle \theta'| e^{-in\theta'} \right) \rightarrow \quad (\text{B.7})$$

$$\hat{H} = -t_0 \sum_{\theta, \theta'} \sum_n e^{in(\theta-\theta')} \left(e^{-i\theta'} |\theta\rangle \langle \theta'| + e^{i\theta} |\theta\rangle \langle \theta'| \right), \quad (\text{B.8})$$

É fácil verificar usando B.6 que a somatória em n é um Delta de Kronecker, $\langle \theta | \theta' \rangle = \delta_{\theta, \theta'}$, que, portanto, contrai a somatória em θ' . Fazendo isso e usando a fórmula de Euler, $e^{-i\theta} + e^{i\theta} = 2 \cos \theta$, teremos:

$$\hat{H} = -2t_0 \sum_{\theta} \cos \theta |\theta\rangle \langle \theta|; \quad (\text{B.9})$$

$$E_{\theta} = -2t_0 \cos \theta, \quad -\pi \leq \theta \leq \pi \quad (\text{B.10})$$

A Eq. B.10 é a Relação de Dispersão para o trans-poliacetileno não dimerizado cuja forma é ilustrada na Figura B.1 em um esquema de banda reduzida, mostrando a primeira zona de Brillouin. Os níveis abaixo de 0 eV são os estados ocupados formando a banda de valência. Os níveis de energia acima são os estados desocupados, que formam a banda de condução. A ausência de gap entre essas duas bandas faz do trans-poliacetileno não dimerizado um condutor. A largura de cada banda é de $2t_0 = 5$ eV para $t_0 = 2,5$ eV[64]. A densidade

de estados no interior dessas bandas é maior para $E_k = \pm 2t_0$, onde a variação de E_k com k é zero, e diminui para valores menores de $|E_k|$ até que próximo de $0eV$, onde dE_k/dk é aproximadamente constante, a densidade de estados é constante. Essa densidade de estados será determinada e ilustrada quantitativamente na Subseção B.2.2.

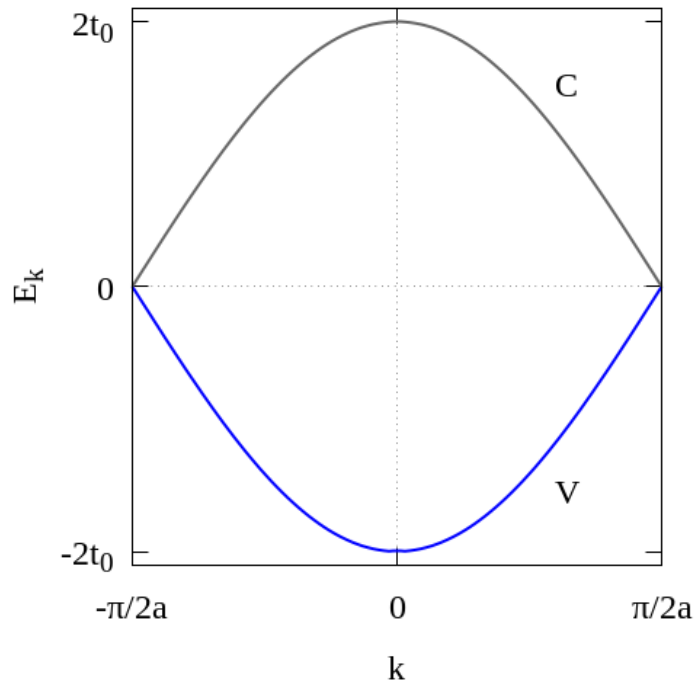


Figura B.1: E_k em função de $k = a\theta$, onde a é o parâmetro de rede. Dispersão de bandas de energia dos elétrons π para o trans-poliacetileno não dimerizado em um esquema de banda reduzida à primeira zona de Brillouin, com C e V indicando as bandas de condução e de valência respectivamente.

B.2 Solução analítica para o trans-poliacetileno dimerizado

Agora queremos obter os autovalores de energia do trans-poliacetileno para o caso particular estático e na configuração em que este se encontra perfeitamente dimerizado, ou seja, o polímero se encontra num estado conjugado, em que existe uma alternância de ligações simples e duplas, ou seja, a distância das ligações entre um sítio n e seu primeiro vizinho $n + 1$,

é dada por $u_n = (-1)^n u$. Então, o que queremos aqui é diagonalizar o $\hat{H}$ do trans-poliacetileno dado pela Eq. 2.1 sem o termo cinético e na configuração na qual o deslocamento relativo do sítio u_{n+1} em relação ao u_n será de

$$u_{n,n+1} = u_{n+1} - u_n = (-1)^{n+1} u - (-1)^n u = -2(-1)^n u. \quad (\text{B.11})$$

Neste caso, o Hamiltoniano do trans-poliacetileno, dado pela Eq. 2.1, assume a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= 2NKu^2 - \sum_n (t_0 - 2\alpha(-1)^n u) (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) = \\ &= 2NKu^2 - \sum_n t_0 (|j\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) + \sum_n 2u\alpha(-1)^n (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|) \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

O primeiro termo representa a energia potencial de todas as ligações σ e já se encontra na forma diagonal. O segundo termo representa parte da energia potencial das interações intermediadas pelos elétrons π e é equivalente à Hamiltoniana do poliacetileno não dimerizado, que já foi diagonalizado na Seção B.1, e, portanto, já conhecemos os autovalores de energia (Eq. B.10). O terceiro é um termo perturbativo no potencial das interações π devido à dimerização.

Então precisamos agora diagonalizar o terceiro termo, o que é equivalente a diagona-

lizar a matriz

$$\hat{H}^d \doteq - \begin{pmatrix} 0 & +2\alpha u & 0 & 0 & \cdots & 0 & -2\alpha u \\ +2\alpha u & 0 & -2\alpha u & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & -2\alpha u & 0 & +2\alpha u & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & +2\alpha u & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & +2\alpha u \\ -2\alpha u & 0 & 0 & 0 & \cdots & +2\alpha u & 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.13})$$

Porém, da mesma forma que no caso anterior, apresentado na Seção B.1, a forma diagonal surgirá naturalmente ao fazermos a transformação dada pela Eq. B.6, ou seja, do espaço gerado pela base ortonormal e completa $|n\rangle$ para outro espaço gerado pela base também ortonormal e completa $|\theta\rangle$. Desta forma, e sabendo que $(-1)^n = e^{i\pi n}$, de B.6 obtemos que:

$$\begin{aligned} (-1)^n |n\rangle &= e^{i\pi n} |n\rangle = \sum_{\theta} e^{in(\theta+\pi)} |\theta\rangle; \text{ e} \\ |n+1\rangle &= \sum_{\theta} e^{i(n+1)\theta} |\theta\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

Agora, substituindo as Eqs. B.14 no terceiro termo do Hamiltoniano, dado por

$$\hat{H}^d = \sum_n 2u\alpha (-1)^n (|n\rangle\langle n+1| + |n+1\rangle\langle n|), \quad (\text{B.15})$$

temos que:

$$\begin{aligned}
\hat{H}^d &= 2\alpha u \sum_n \sum_{\theta, \theta'} \left(e^{in(\theta+\pi)} |\theta\rangle \langle \theta'| e^{-i(n+1)\theta'} + e^{i(n+1)\theta} |\theta\rangle \langle \theta'| e^{-in(\theta'+\pi)} \right) = \\
&= 2\alpha u \sum_{\theta, \theta'} \sum_n e^{in(\theta+\pi-\theta')} \left(|\theta\rangle \langle \theta'| e^{-i\theta'} + e^{i\theta} |\theta\rangle \langle \theta'| e^{-i2n\pi} \right) = \\
&= 2\alpha u \sum_{\theta, \theta'} \delta_{\theta+\pi, \theta'} \left(|\theta\rangle \langle \theta'| e^{-i\theta'} + e^{i\theta} |\theta\rangle \langle \theta'| \right) = \\
&= 2\alpha u \sum_{\theta} \left(|\theta\rangle \langle \theta + \pi| e^{-i(\theta+\pi)} + e^{i\theta} |\theta\rangle \langle \theta + \pi| \right) = \\
&= 2\alpha u \sum_{\theta} |\theta\rangle \langle \theta + \pi| \left(e^{i\theta} - e^{-i\theta} \right), \text{ ou} \\
\hat{H}^d &= 4i\alpha u \sum_{\theta} \text{sen}(\theta) |\theta\rangle \langle \theta + \pi|, -\pi \leq \theta \leq \pi.
\end{aligned} \tag{B.16}$$

Com isso, o Hamiltoniano do trans-poliacetileno dimerizado, dado pela Eq. B.12 na base $\{|n\rangle\}$, na base $\{|\theta\rangle\}$ é dado por:

$$\hat{H} = 2NKu^2 - \sum_{\theta} 2t_0 \cos \theta |\theta\rangle \langle \theta| + 4i\alpha u \sum_{\theta} \text{sen}(\theta) |\theta\rangle \langle \theta + \pi|. \tag{B.17}$$

A parte eletrônica, $\hat{H}_e$, deste Hamiltoniano ainda não está diagonalizado. Mas, note a seguir que $\hat{H}_e^2$ fica na forma diagonal:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_e^2 &= \left(- \sum_{\theta} 2t_0 \cos \theta |\theta\rangle \langle \theta| + 4i\alpha u \sum_{\theta} \text{sen}(\theta) |\theta\rangle \langle \theta + \pi| \right)^2 = \\
&= \sum_{\theta, \theta'} (4t_0^2 \cos \theta \cos \theta' |\theta\rangle \langle \theta'| \delta_{\theta, \theta'} - (4\alpha u)^2 \text{sen} \theta \text{sen} \theta' |\theta\rangle \langle \theta' + \pi| \delta_{\theta + \pi, \theta'}) + \\
&\sum_{\theta, \theta'} (-2t_0 \cos \theta 4i\alpha u \text{sen} \theta' |\theta\rangle \langle \theta' + \pi| \delta_{\theta, \theta'} - 2t_0 \cos \theta' 4i\alpha u \text{sen} \theta |\theta\rangle \langle \theta'| \delta_{\theta + \pi, \theta'}) .
\end{aligned} \tag{B.18}$$

Os Deltas de Dirac contraem as somatórias em θ' e, uma vez que $\cos(\theta + \pi) = -\cos(\theta)$, a segunda somatória se anula de modo que, assim, obtemos o operador na forma diagonal:

$$\hat{H}_e^2 = \sum_{\theta} (4t_0^2 \cos^2 \theta + (4\alpha u)^2 \text{sen}^2 \theta) |\theta\rangle \langle \theta|. \tag{B.19}$$

Então os autovalores de $\hat{H}_e^2$ e de $\hat{H}$ são dados por:

$$E_e^2 = 4t_0^2 \cos^2 \theta + (4\alpha u)^2 \text{sen}^2 \theta, \text{ e} \tag{B.20}$$

$$E = 2NKu^2 \pm \sqrt{4t_0^2 \cos^2 \theta + (4\alpha u)^2 \text{sen}^2 \theta}. \tag{B.21}$$

A parte eletrônica da função representada na Eq. B.21 esta plotada na Figura B.2 em um esquema de banda reduzida, mostrando a primeira zona de Brillouin. Os níveis de energia abaixo de 0 eV são os estados ocupados formando a banda de valência. Os níveis acima são os estados desocupados, que formam a banda de condução. A curva tracejada é a relação de dispersão para o trans-poliacetileno não dimerizado, obtida na Seção B.1 e ilustrada na Figura B.1. A curva sólida é a relação de dispersão para o trans-poliacetileno dimerizado, no qual o

comprimento das ligações duplas é contraído de u e das simples distendido de u . É possível notar que a dimerização implica na abertura de um gap de energia de $8\alpha u$ entre a banda de valência e a banda de condução, tornando o material semiconductor. Para $\alpha = 4,1 \text{ eV/\AA}$ [65] e $u = 0,04 \text{ \AA}$ [3], o gap é de $1,31 \text{ eV}$, valor próximo ao utilizado na representação dos diagramas de bandas de energia da seção 1.2. Da mesma forma que no caso não dimerizado, a densidade de estados no interior dessas bandas é maior para $E_k = \pm 2t_0$, onde a variação de E_k com k é zero, e diminui para valores menores de $|E_k|$. Mas agora, próximo de $\pm 4\alpha u$, onde dE_k/dk é também aproximadamente zero, a densidade de estados volta a ficar grande e para valores de $|E_k| < 4\alpha u$ a densidade de estados é zero. Ou seja, a dimerização move os estados localizados entre $-4\alpha u$ e $4\alpha u$, os afastando e os acumulando logo após essas fronteiras. Essa densidade de estados será determinada e ilustrada quantitativamente na Subseção B.2.2.

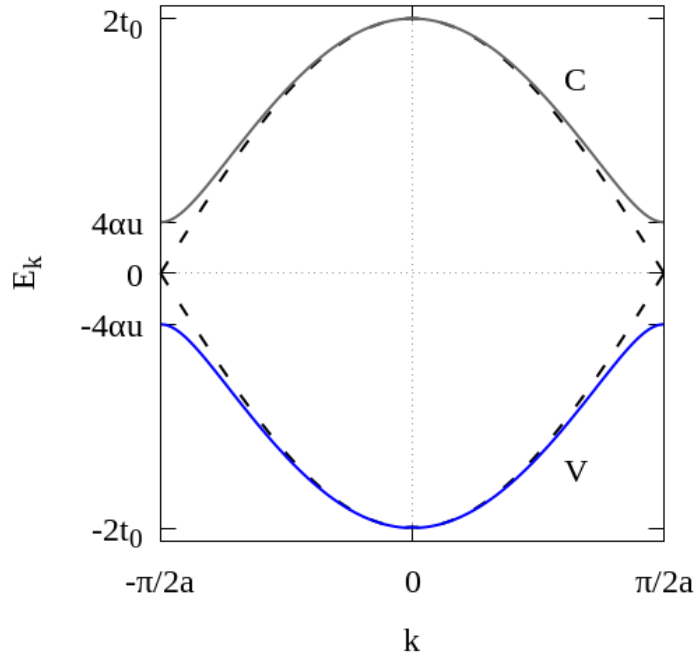


Figura B.2: A curva contínua apresenta a dispersão de bandas de energia dos elétrons π para o trans-poliacetileno perfeitamente dimerizado em um esquema de banda reduzida à primeira zona de Brillouin, com C e V indicando as bandas de condução e de valência respectivamente. A curva tracejada mostra as bandas de energia para o trans-poliacetileno não dimerizado. Nota-se que a dimerização causa um gap de energia entre as bandas de valência e de condução, tornando o material semicondutor.

B.2.1 Energia em função da distensão u das ligações do trans-poliacetileno

Agora vamos obter a energia das ligações em função da distensão u dessas e, a partir dessa relação, obteremos também as configurações de equilíbrio e o tipo, estável ou instável. Para isso, tudo que precisamos é integrar a Eq. B.21 em θ . Note o sinal menos, estamos integrando sobre os estados ocupados.

$$\begin{aligned}
E(u) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \left(2NKu^2 - N\sqrt{4t_0^2 \cos^2 \theta + (4\alpha u)^2 \sin^2 \theta} \right) d\theta = \\
&= 2NKu^2 - \frac{2Nt_0}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \sin^2 \theta + \left(\frac{4\alpha u}{2t_0} \right)^2 \sin^2 \theta} d\theta = \\
&= 2NKu^2 - \frac{4Nt_0}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sqrt{1 - \left(1 - \left(\frac{4\alpha u}{2t_0} \right)^2 \right) \sin^2 \theta} d\theta.
\end{aligned} \tag{B.22}$$

Felizmente, para a análise que queremos fazer, que é verificar a estática para o caso não dimerizado, em que $u = 0$, não precisamos resolver essa integral. Tomando as primeira e segunda derivadas em $u = 0$,

$$\begin{aligned}
\frac{dE(u)}{du} &= 4NKu - \frac{4Nt_0}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{u \left(\frac{4\alpha}{2t_0} \right)^2 \sin^2 \theta}{\sqrt{1 - \left(1 - \left(\frac{4\alpha u}{2t_0} \right)^2 \right) \sin^2 \theta}} d\theta \rightarrow \\
\frac{dE(u)}{du} \Big|_{u=0} &= 0
\end{aligned} \tag{B.23}$$

$$\frac{d^2 E(u)}{du^2} \Big|_{u=0} = 4NK - \frac{4Nt_0}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{4\alpha}{2t_0} \right)^2 \sin \theta \tan \theta d\theta \rightarrow -\infty < 0, \tag{B.24}$$

verificamos que essa configuração é de equilíbrio instável. A primeira derivada ser zero em $u = 0$ implica que este é um ponto de equilíbrio. Já a segunda derivada ser menor do que zero, implica que a concavidade de $E(u)$ nesta configuração é para baixo, ou seja, esse equilíbrio é instável nesse caso. E o fato de a concavidade tender a $-\infty$ implica que o raio de curvatura neste ponto tende a zero, como se a curva apresentasse uma quina neste ponto, o que significa que o equilíbrio do trans-poliacetileno não dimerizado é altamente instável.

Podemos também plotar $E(u)$ com auxílio de um computador (Figura B.3) para analisar os demais casos. Nesse gráfico podemos verificar que há dois pontos de equilíbrio estável em $\pm u_0$, simétricos em relação a $u = 0$ Å, sendo essas as configurações mais estáveis do trans-poliacetileno. Ou seja, na configuração de menor energia, o trans-poliacetileno se encontra dimerizado. Para valores de $\alpha = 4,1$ eV/Å[65], $K = 21$ eV/Å² e $t_0 = 2,5$ eV[64] o valor de u_0 é de 0,04 Å.

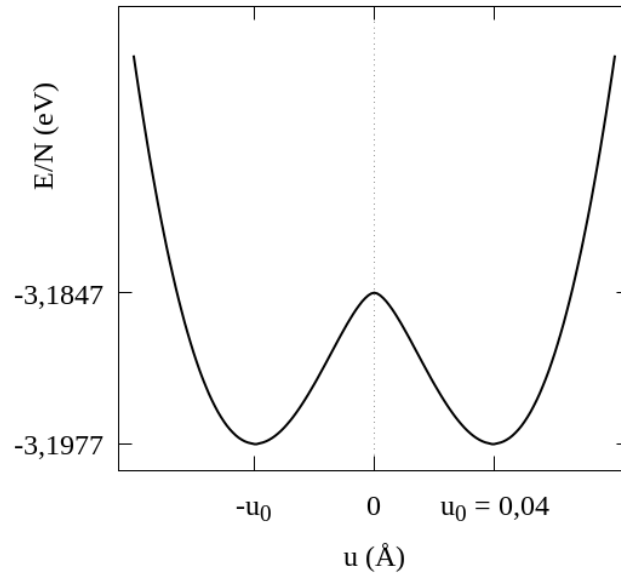


Figura B.3: Energia por grupo CH, E/N , como função do grau de dimerização dado por u . Nota-se que o estado não dimerizado, $u = 0$, é de equilíbrio instável e que há dois estados de menor energia simétricos

B.2.2 Densidade de estados dos elétrons π do trans-poliacetileno

Para finalizar o estudo analítico do trans-poliacetileno perfeitamente dimerizado, vamos obter a densidade de estados (DOS), $\rho(E)$, para cada intervalo de energia dE próximo a

E . O número de estados dn num certo intervalo de energia dE é dado por

$$\rho(E) = \left| \frac{dn}{dE} \right|. \quad (\text{B.25})$$

A relação entre o número de estados dn no espaço dos $|n\rangle$ e $d\theta$ no espaço dos $|\theta\rangle$ é dada por

$$\frac{dn}{N} = \frac{d\theta}{2\pi}. \quad (\text{B.26})$$

Certo disso, substituindo B.26 em B.25, obtemos a relação que obtém a Densidade de Estados para uma dada relação de dispersão $E(\theta)$:

$$\rho(E) = \frac{N}{2\pi \left| \frac{dE}{d\theta} \right|}. \quad (\text{B.27})$$

Sabendo a relação de dispersão $E(\theta)$ para o trans-poliacetileno perfeitamente dimerizado, dada pela Eq. B.21, podemos calcular o $|dE/d\theta|$ como segue:

$$\left| \frac{dE}{d\theta} \right| = \frac{(4\alpha u)^2 \sin\theta \cos\theta - 4t_0^2 \sin\theta \cos\theta}{\sqrt{4t_0^2 \cos^2\theta + (4\alpha u)^2 \sin^2\theta}} = \frac{(4\alpha u)^2 - 4t_0^2}{E_e} \sin\theta \cos\theta. \quad (\text{B.28})$$

Agora precisamos escrever $\cos\theta \sin\theta$ em função de E_e . Para isso, tomemos a Eq. B.20,

$$\begin{aligned} E_e^2 &= 4t_0^2 \cos^2\theta + (4\alpha u)^2 \sin^2\theta \\ E_e^2 &= 4t_0^2(1 - \sin^2\theta) + (4\alpha u)^2 \sin^2\theta, \end{aligned} \quad (\text{B.29})$$

de onde tiramos que

$$\begin{aligned} \sin^2 \theta &= \frac{E_e^2 - 4t_0^2}{(4\alpha u)^2 - 4t_0^2}, \\ \cos^2 \theta &= 1 - \sin^2 \theta = \frac{(4\alpha u)^2 - E_e^2}{(4\alpha u)^2 - 4t_0^2}; \text{ e} \end{aligned} \quad (\text{B.30})$$

$$\sin \theta \cos \theta = \sqrt{\frac{(E_e^2 - 4t_0^2)((4\alpha u)^2 - E_e^2)}{((4\alpha u)^2 - 4t_0^2)^2}}. \quad (\text{B.31})$$

Por fim, substituindo a Eq. B.31 na B.28 e essa última na B.27, obtemos a densidade de estados para o trans-poliacetileno perfeitamente dimerizado, expresso na Eq. B.32, cuja curva esta plotada na Figura B.4. Nesta plotamos a densidade de estados em função da energia da parte eletrônica. A curva tracejada para o trans-poliacetileno não dimerizado e a curva contínua para o caso perfeitamente dimerizado com $u = 0,04 \text{ \AA}$, $\alpha = 4,1 \text{ eV/\AA}$ [65] e $t_0 = 2,5 \text{ eV}$ [64]. No gráfico recuperamos novamente o gap de energia de $8\alpha u$ caracterizado por uma densidade de estados nula próximo ao nível de Fermi em $E = 0 \text{ eV}$. Recuperamos também toda a discussão feita nas Seções anteriores: para o caso não dimerizado, a densidade de estados é maior para $E_k = \pm 2t_0$, diminui para valores menores de $|E_k|$ até que próximo de 0 eV se torna aproximadamente constante; já para o caso dimerizado, a densidade de estados é também maior para $E_k = \pm 2t_0$, diminui para valores menores de $|E_k|$, mas, agora, próximo de $\pm 4\alpha u$ a densidade de estados volta a ficar grande e para valores de $|E_k| < 4\alpha u$ a densidade de estados é zero. Ou seja, a dimerização move os estados localizados entre $-4\alpha u$ e $4\alpha u$, os afastando do nível de Fermi e os acumulando logo após essas fronteiras.

$$\rho(E_e) = \frac{N}{2\pi} \frac{|E_e|}{\sqrt{(E_e^2 - 4t_0^2)((4\alpha u)^2 - E_e^2)}} \quad (\text{B.32})$$

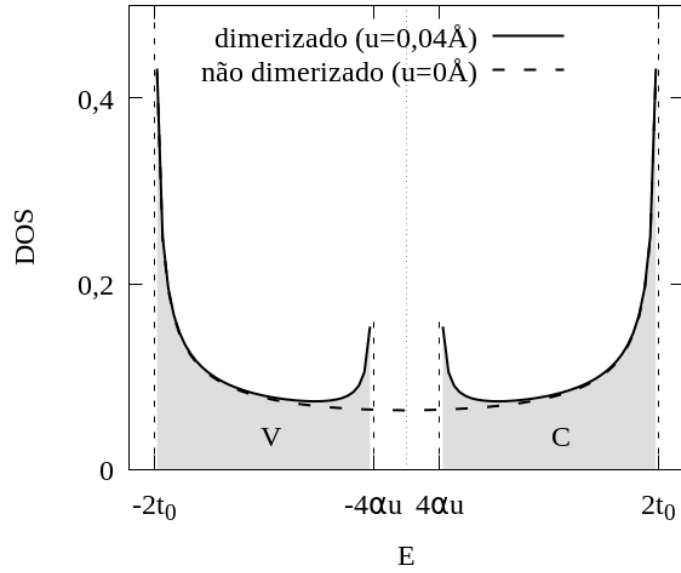


Figura B.4: Densidade de estados (DOS) para trans-poliacetileno dimerizado, curva contínua, e não dimerizado, curva tracejada.

APÊNDICE C

ARTIGO PUBLICADO (PCCP)



Cite this: DOI: 10.1039/d4cp00760c

Width effects on bilayer graphene nanoribbon polarons†

André Lima Logrado,^a Tiago de Sousa Araújo Cassiano,^a William Ferreira da Cunha,^a Ricardo Gargano,^a Geraldo Magela e Silva^a and Pedro Henrique de Oliveira Neto^{*,ab}

Recent progress in nanoelectronics suggests that stacking armchair graphene nanoribbons (AGNRs) into bilayer systems can generate materials with emergent quasiparticle properties. In this context, the impact of width changes is especially relevant. However, its effect on charged carriers remains elusive. In this work, we investigate the effect of width and interlayer interaction changes on polaron states via a hybrid Hamiltonian that couples the electronic and lattice interactions. Results show the rising of two interlayer polarons: the non-symmetric and the symmetric. The coupling strength needed to induce the transition between states depends on the nanoribbon width, being at the most extreme case of ≈ 174 meV. Electronic properties such as the coupling strength threshold, carrier size, and gap are shown to respect the AGNR width family $3p$, $3p + 1$, and $3p + 2$ rule. The findings demonstrate that strong interlayer interaction simultaneously delocalizes the carriers and reduces the gap up to 0.6 eV. Additionally, it is found that some layers are more prone to share charge, indicating a potential heterogeneous stacking where a particular electronic pathway is favored. The results present an encouraging prospect for integrating AGNR bilayers in future flexible electronics.

Received 21st February 2024,
Accepted 25th April 2024

DOI: 10.1039/d4cp00760c

rsc.li/pccp

1 Introduction

Graphene and its derivatives have been the focus of intense academic and technological interest. Their excellent mechanical,¹ electronic^{2–4} and optical^{5,6} properties are fueling the progress on high-end nanoelectronics through more efficient batteries,^{7,8} solar cells,^{9,10} supercapacitors,¹¹ ultrasensitive sensors^{12,13} and biological instruments.^{14,15} Numerous recent reports describe the synthesis of graphene nanoribbon (GNR) bilayers,^{16–19} showing great promise. This variation can exhibit semiconductor properties through minor structural changes.^{20,21} On the other hand, when bilayer graphene has layer misalignment of 1.1° , it may exhibit superconducting properties.²² The emergence of such drastic electronic responses suggests that engineering GNR bilayers can lead to a promising set of materials with novel properties.

In organic materials, the presence of charge imbalance forces a rearrangement of the local lattice and charge density in search of a lower-energy configuration. The result is the formation of charge–lattice coupled defects known as

quasiparticles.^{23,24} In this scenario, the material collective response to an external electric field manifests through the defect drift. There are different kinds of charged quasiparticles. Understanding their properties is crucial because they directly affect the transport mechanism. In this context, the polaron holds great relevance, being the main carrier in many organic materials. This fermionic quasiparticle has a charge of $\pm e$ but exhibits its own transport properties. Since it is simultaneously sensitive to electric and magnetic fields, studying the polarons is particularly interesting from a technological perspective.

Any polaron properties besides charge and spin depend strongly on the hosting material. The matter is especially relevant when considering highly confined materials such as GNRs, where minimal structural modifications are known to induce extreme changes in the electronic properties.¹⁷ An example is the fact that the energy band gap of armchair graphene nanoribbons (AGNR) can be organized in the non-trivial width families^{20,21} $n = 3p$, $3p + 1$, and $3p + 2$ (with $p \in \mathbb{N}$), depending on the number n of carbon atoms along the width axis. Except for the $3p + 2$ family, all the AGNR variants can exhibit intrinsic semiconducting behavior, if provided with enough quantum confinement. Interestingly, the energy band-gap variation between AGNRs with only a single carbon atom width of difference can be as sharp as ≈ 1 – 2 eV.^{20,21} This demonstrates that AGNR electronic properties and width changes have a complex and important relationship. For this

^a Institute of Physics, University of Brasília, 70919-970, Brasília, Brazil.

E-mail: pedrohenrique@unb.br

^b International Center of Physics, University of Brasília, 70919-970, Brazil

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4cp00760c>

reason, the investigation of width effects in bilayer GNRs is key for assessing the properties of this structure and allowing integration into practical applications.

A theoretical description that explicitly accounts for the coupling nature of geometric and electronic phenomena is required. The strong electron–phonon coupling in highly confined organic materials makes the relaxation time of the electrons comparable to that of the lattice sites. Because of that, the adiabatic expansion is not applicable, undermining the use of the Born–Oppenheimer approximation.²⁵ The effect is that post-HF methods, such as density functional theory, offer limited solutions. On the other hand, the Su–Schrieffer–Heeger (SSH) model^{26,27} has a long history of providing a direct and powerful description of quasiparticle physics in highly confined systems. Its use has allowed the description of electrical conductivity of conjugated polymers^{26–32} and monolayer graphene nanoribbons^{33–36} in terms of charged quasiparticles. More recently, we reported the emergence of different interlayer polaron states³⁷ and strain-tunable bipolaron stability³⁸ on ultra-narrow bilayer AGNRs. However, these studies focused on a single nanoribbon width. The impact of width effects on AGNR interlayer polarons remains an open topic.

The present work investigates the influence of width effects on the formation of interlayer polarons hosted on AGNR bilayers. The strength of the interlayer interaction is varied for five different AGNR bilayer widths *via* an extended two-dimensional SSH model. We report that the interlayer polarons exhibit two states: symmetric and non-symmetric. The strength of the interlayer interaction required for the transition depends on the width. It is lower for wider bilayers. The highest interlayer interaction strength is ≈ 174 meV, while the lowest is 20 meV. Here we report that the interlayer interaction threshold value, carrier size, and other properties obey the same width family grouping for monolayer AGNRs. Additionally, mechanical stress may induce changes in the gap of over 0.6 eV, representing a significant malleability to envision flexible electronics. Finally, we propose an empirical expression to describe the charge in each layer under different pressure regimes. Based on a single parameter, the function can be easily interpreted and extended for other charged excitations. The work provides a broader perspective on bilayer engineering, elucidating strain effects on the charge properties when changing the quantum confinement. Our findings serve as a reference for future flexible nanoelectronics.

2 Methodology

The bilayer systems consist of identical monolayer AGNRs stacked in an AA alignment type. Fig. 1(a) illustrates one of the specimens. Here, two 6AGNR nanoribbons (A and B) join to form the bilayer system. Each site will be connected by its outer layer next-neighbor by the electronic interlayer coupling $t_{\perp}$. For convenience, this configuration will be referred to as B6A. We extend the same notation for the remaining configurations. For instance, the bilayer composed of two 9AGNRs is labeled as

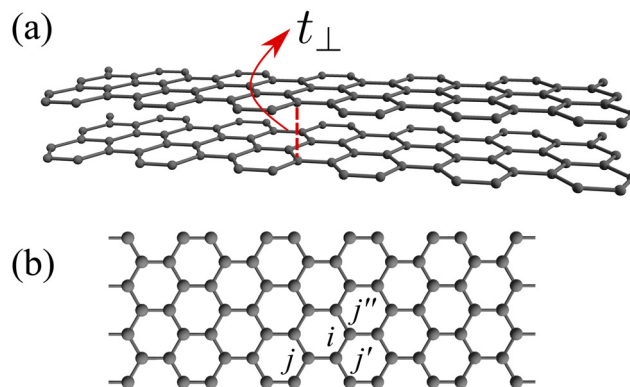


Fig. 1 Illustration of one of the bilayer systems. (a) B6A shown in a perspective view. The red dashed line indicates the interlayer interaction $t_{\perp}$ between a site and its other-layer first neighbor. (b) An illustration of one of the layers of the system B7A. The i -th carbon atom and its first neighbors j , j' , and j'' are presented.

B9A. The model Hamiltonian adopted to simulate each GNR bilayer is an extension of the Su–Schrieffer–Heeger model. Detailed descriptions regarding the modeling and its implementation are presented in previous works.^{28,31,37–40}

The modeling consists of identifying the fundamental physical interactions to describe the GNRs. In a low-energy regime,²³ excitation energies are not high enough to break the binding energy of σ -electrons. For this reason, the electronic conduction is mainly carried out by the π -electrons. Since the π -orbital overlapping decays exponentially, one can fairly describe this mechanism through a first-neighbor tight-binding approach. On the other hand, the lattice spatial configuration is controlled by the σ -bonding interactions. Then, bilayer GNRs can be modeled through a hybrid Hamiltonian with two terms: the lattice and electronic contributions. The lattice site interaction is treated classically, where each bond is modeled under the harmonic approximation. Then, the lattice becomes a set of points of mass M bonded by harmonic springs of constant K . Here, the π -electrons mediate the electronic phenomena, which is described as a first-neighbor tight-binding model interaction. Combining these two components results in

$$H = \sum_{l,i} \frac{p_{l,i}^2}{2M} + \sum_{l,(i,j)} \frac{K}{2} u_{l,i,j}^2 + \sum_{l,s,(i,j)} (t_0 - \alpha u_{l,i,j}) (|l,i,s\rangle \langle l,j,s| + \text{h.c.}) + \sum_{l,s} t_{\perp} (|A,i,s\rangle \langle B,i,s| + \text{h.c.}), \quad (1)$$

where the two first terms represent the lattice interaction with the corresponding kinetic and potential energy contributions. Here, $p_{l,i}$ denotes the linear momentum of the i -th site in the layer l ($l = A$ or $l = B$). The relative distortion, with respect to the pristine state, of the bond linking the i -th and j -th sites is given by $u_{l,i,j}$.

The third term is the monolayer electronic interaction. This tight-binding interaction links the first neighbors i and j that belong to the same layer l . Here, the operator is expressed in terms of p_z orbitals $\{|l, i, s\rangle\}$ centred in each i -th site with spin s . The hopping integral, in the absence of lattice distortion, is t_0 , and α denotes the electron–phonon coupling constant. The presence of the α term comes from considering a first-order expansion of the hopping integral due to the intrinsic malleability of organic compounds.^{26,31,39–41}

The last term accounts for the interlayer interaction, treated as a tight-binding interaction. The term $t_\perp$ is the interlayer coupling strength. Its magnitude can be interpreted as a degree of proximity between the layers. It is worth noting that the effects on $t_\perp$ due to lattice displacement are disregarded since they consist of higher order contributions. Additionally, the brackets in the lower indexes indicate that the summation over $\langle i, j \rangle$ is taken for each bond connecting neighboring sites of the same layer.

Note that the bilayer Hamiltonian is invariant from layer exchange. In other words, replacing A with B in eqn (1) does not change the operator thereby not affecting the physical description. For this reason, any labeling for the layers is a matter of convenience. Here, we adopt the same convention from past works.^{37,38} The layer with the highest amount of charge (it does not matter which one) will be referred to as layer A. Then, the other one is layer B. In the proceeding results, layer A will always be placed first to facilitate the visualization.

The site indexing is presented in Fig. 1(b), where the bilayer is in an out-layer perspective. A given i site is highlighted, which is surrounded by its three first neighbors j , j' , and j'' . For all purposes, the i -th site will only interact directly with sites j , j' , and j'' . Importantly, all the bilayers are extended systems, with periodic boundary conditions imposed on the lattice and electronic interactions.

The solving process consists in diagonalizing the hybrid Hamiltonian to obtain the sets of eigenvalues $\{E_n\}$ and eigenstates $\{|n\rangle\}$. However, H explicitly depends on the lattice distortion $u_{l,i,j}$. Therefore, the operator numerical representation is only possible with prior knowledge of the lattice spatial arrangement. Determination of the lattice is possible by calculating the corresponding equations of motion under the Ehrenfest theorem. Therefore, the Euler–Lagrange equations are valid for the expected value Lagrangian, $\langle L \rangle \equiv \langle \psi | L | \psi \rangle$, where $|\psi\rangle$ stands for the Slater determinant composed of occupied eigenstates from $\{|n\rangle\}$. Computation of the equation leads to the following equations of motion of the force F_{ij} between two neighboring atoms i and j :

$$F_{ij} = -Ku_{l,i,j} - \alpha B_{l,i,j}, \quad (2)$$

in which $-\alpha B_{l,i,j}$ is the electronic force field and

$$B_{l,i,j} = \sum_{n,s}' (\langle n | l, i, s \rangle \langle l, j, s | n \rangle + \text{c.c.}). \quad (3)$$

The first term in F_{ij} corresponds to the σ -bonds force, the ordinary contribution for a classical spring-mass system. In

addition, the prime sign in the summation (eqn (3)) represents a sum over the occupied states only.

Note that the equations of motion depend on the electronic distribution matrix, $B_{l,i,j}$, which is derived from the Hamiltonian eigenstates. In turn, the H depends on the solutions of the equations of motion to be numerically built. Therefore, the lattice and electronic phenomena are inherently coupled and cannot be solved analytically.

The initial stationary state can be calculated through a self-consistent algorithm. The process consists of five steps, namely: (1) determination of an initial set of displacements $\{u_{l,i,j}^{\text{old}}\}$; (2) numerically building H (eqn (1)) and diagonalizing it, yielding the set of energy eigenstates $\{|n\rangle\}$ and eigenvalues $\{E_n\}$; (3) calculating the electronic force field $\{B_{l,i,j}\}$ using the eigenvectors; (4) update lattice $\{u_{l,i,j}^{\text{new}}\}$ via eqn (2) with $F_{ij} = 0$; (5) through a preset criterion, check if $\{u_{l,i,j}^{\text{old}}\}$ and $\{u_{l,i,j}^{\text{new}}\}$ agree under a predefined numerical threshold. If the difference between them is below the criterion, the algorithm stops. The process returns to step (1) if the condition is not met, replacing $\{u_{l,i,j}^{\text{old}}\}$ with $\{u_{l,i,j}^{\text{new}}\}$. The converged state will consist of the lattice displacement set, the electronic eigenstates, and the eigenvalues of the last self-consistent step.

We remark that simulating charge quasiparticles involves altering the number of total electrons in the system. That means removing/adding electrons in the orbitals near the Fermi energy. In the case of positive polarons, this means removing one electron from the highest occupied molecular orbital (HOMO). For negative ones, the carrier emerges by adding electrons to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO). In both cases, the effect is to modify the summation of the electronic force field in eqn (3) and consequently the electronic states. The result is the formation of charged quasiparticles, localized defects that arise from the material collective response.

The parameters of eqn (1) are determined from previous works on monolayer GNRs and bilayer systems. That is, $K = 21 \text{ eV } \text{\AA}^{-2}$,^{26,42} $t_0 = 2.7 \text{ eV}$,^{40,43} and $\alpha = 5.2 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$.³⁴ The lattice parameter is $1.41 \text{ \AA}$. Except for the B9A variant, all nanoribbons extend over 80 sites along the periodic axis, resulting in a unit cell of approximately 17 nm . The B9A monolayers consist of 120 sites. The size of the cell is determined as the one in which further increments in the length do not alter the electronic and lattice properties of the polaronic states.

In the proceeding analysis, it is convenient to track the amount of charge hosted in each layer. We define this quantity as:

$$Q_l = \sum_{i \in l} \rho_{i,i} = e \sum_{i \in l} \left[1 - \sum_{n,s}' (\langle n | l, i, s \rangle \langle l, i, s | n \rangle) \right]. \quad (4)$$

2.1 Aromaticity calculation

Polarons are coupled quasiparticles characterized by localized charge accumulations and lattice defects. For this reason, it is

convenient to investigate the effects of its emergence on the lattice properties. Specifically, the impact on aromaticity is of particular interest since it is an attribute associated with numerous physical properties. In the proceeding section, aromaticity will be estimated through the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) index,^{44–46} a geometrical metric that reads

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\lambda}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{\text{opt}})^2, \quad (5)$$

where n is the number of CC bonds, i indexes the bonds that compose the ring, R_i is the i -th bond, λ is a normalizing term that depends on the molecule of reference, and R_{opt} is the bond length of the reference. Here, we choose benzene as the reference, leading to $n = 6$, $\lambda = 257.7 \text{ \AA}^{-2}$ and $R_{\text{opt}} = 1.388 \text{ \AA}$.⁴⁵ In this parametrization, the closer HOMA is to 1, the more aromatic a given ring is. Alternatively, rings yielding $\text{HOMA} < 0$ are interpreted as antiaromatic.

The polaron lattice deformations are minor local disturbances in the lattice. For this reason, geometrical metrics often struggle to evidence the effect of the quasiparticle in the spatial arrangement.³⁷ A convenient route is to estimate the shift in HOMA (ΔHOMA), the difference between the HOMA in the polaronic (HOMA_{pol}) and neutral ($\text{HOMA}_{\text{neutr}}$) states. In other words:

$$\Delta\text{HOMA} = \text{HOMA}_{\text{pol}} - \text{HOMA}_{\text{neutr}}. \quad (6)$$

With this modification, the impact of polarons in aromaticity becomes more tangible. For a given ring, if $\Delta\text{HOMA} < 0$, the polaron presence had reduced the local aromaticity. On the other hand, $\Delta\text{HOMA} > 0$ indicates the opposite.

3 Results

The first result emerges when analyzing the effect of $t_{\perp}$ on the polaron charge profile for different bilayer widths. Fig. 2 presents the electrical charge distribution (ρ) in two bilayer systems for various coupling values. In Fig. 2(a), we present the GNR bilayer with a width of 7 carbon atoms, the B7A, charge density heatmap for $t_{\perp} = 0 \text{ eV}$. The warm colors denote higher charge density, while colder tones indicate a lower accumulation. The one on the left side is layer A, the AGNR bearing the highest charge accumulation. The one on the right side corresponds to layer B. An illustration of the respective monolayer structure is placed in front of both heatmaps as a guide for the eye. In Fig. 2(b), the B7A ρ heatmap is presented for different coupling strengths in intervals of 5 meV. The corresponding plot for B10A shown in Fig. 2(c) is the B10A.

When the interlayer coupling is zero, layer A is electrically charged with $Q_A = 1e$, while layer B is neutral. In this decoupled case, we obtain the results equivalent to monolayer systems,^{33,47} with the formation of a polarized area on layer A. Since layer A does not interact with B, the outcome is

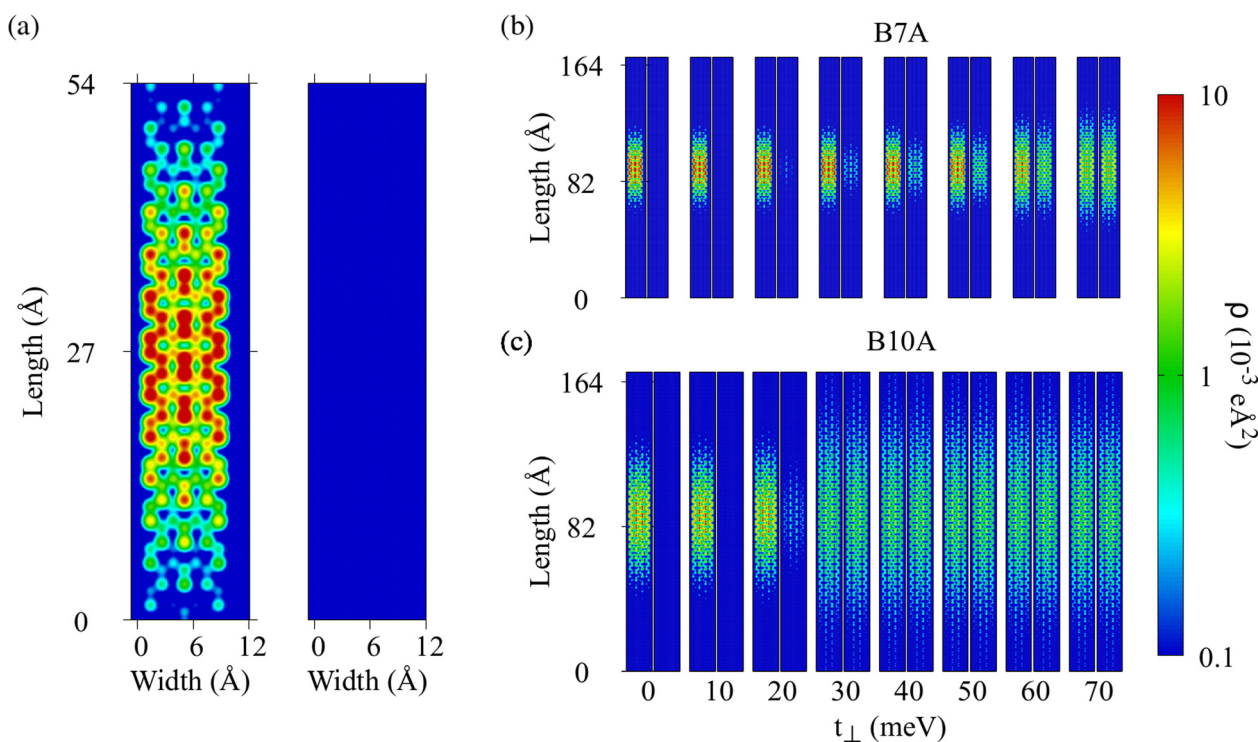


Fig. 2 Charge density heatmaps (ρ) vs. interlayer coupling ($t_{\perp}$) in B7A (a) and B10A (b) systems. In (a), the heatmaps of B7A layers are presented for $t_{\perp} = 0 \text{ eV}$. The corresponding nanoribbon structure is placed in front of the heatmaps to serve as an eye guide. Figures (b) and (c) show, respectively, the ρ of B7A and B10A for different coupling strengths. The results reveal the phase transition from symmetric polaron to non-symmetric polaron at 30 meV in B10A and 69 meV in B7A.

equivalent to exciting an isolated monolayer. The localized charge accumulation is the polaron charge profile, which is known to be coupled with a local lattice distortion.³⁷

The presence of the interlayer coupling makes the two layers share charge. In other words, there is charge accumulation in layers A and B. Since the total charge has to be conserved, the amount in layer A needs to decrease to compensate for the rising charge in layer B. As the coupling increases, the effect becomes more pronounced. Eventually, for a certain coupling threshold, the two layers reach a state of equal charge share. There are two possible phases in which the interlayer polarons can exist: the non-symmetric (uneven charge sharing) and the symmetric (even share) polarons.

Previous works on twisted bilayer graphene connected the interlayer hopping integrals to a physical distance through the Slater–Koster formula.^{48–51} Assuming that edge effects do not significantly alter the parameters, we can reapply the expression for the coupling values used in this work. That way, the interlayer distance can be estimated. Setting the nearest vertically aligned atoms in equilibrium hopping integral $V_{pp\sigma}^0 = 0.48$ eV, the decay length ($r_0 = 0.449$ Å), and the equilibrium distance ($d = 3.34$ Å), the interlayer distance for $t_{\perp}^c$ in B4A, B6A, B7A, B9A, and B10A is respectively 3.79, 4.38, 4.21, 4.77, and 4.58 Å. This result is consistent with the idea that the symmetric states are associated with coupled monolayers near the equilibrium distance. More importantly, it demonstrates that the regime of coupling values used are physically adequate since they render reasonable physical distances. We reinforce that applying the Slater–Koster formula using bilayer graphene parameters is an approximation that neglects border effects in d and, consequently, $V_{pp\sigma}^0$, parameters that are known to

depend on the width extension.⁵² Finally, because the distances associated with $t_{\perp}^c$ are physically reasonable, all cases below the threshold are also adequate. They correspond to low-coupled states associated with enhanced layer separation away from the equilibrium.^{30,53–56}

Fig. 2 shows that the bilayer sensibility to $t_{\perp}$ depends on the GNR width. For instance, the coupling strength threshold ($t_{\perp}^c$) to reach the symmetric interlayer polaron in the B7A is ≈ 69 meV, while for B10A it is ≈ 30 meV. In addition, the size of the carriers is considerably different. The B7A symmetric polaron extends for ≈ 6 nm, while the B10A counterpart is almost twice this size. These results demonstrate that the bilayer width profoundly affects the polaron state. Since profile changes reverberate on transport performance,^{34,57} the finding suggests that combining width and strain changes can be a route to fine-control charge transport.

Concerning the polaron shape, one of the most important spatial properties is its size. A better analysis of this attribute is possible after converting the nanoribbon charge density heatmaps to a 1D perspective. That can be done by summing out the nanoribbon charge of each chain along the width axis. The result is expressed in Fig. 3 for all bilayer widths. Here, the linear density at layer A (ρ_A) and layer B (ρ_B) are presented in Fig. 3(a) and (b), respectively. The colors hold the same meaning as in Fig. 2.

In the decoupled configuration, all widths exhibit a localized structure for ρ_A , indicating the monolayer polaron solution. This profile changes when $t_{\perp}$ increases. Eventually, there is an abrupt phase transition, followed by the rearrangement of the charge. The profile in layer A expands and becomes identical to the one in B. This is the interlayer polaron transition from

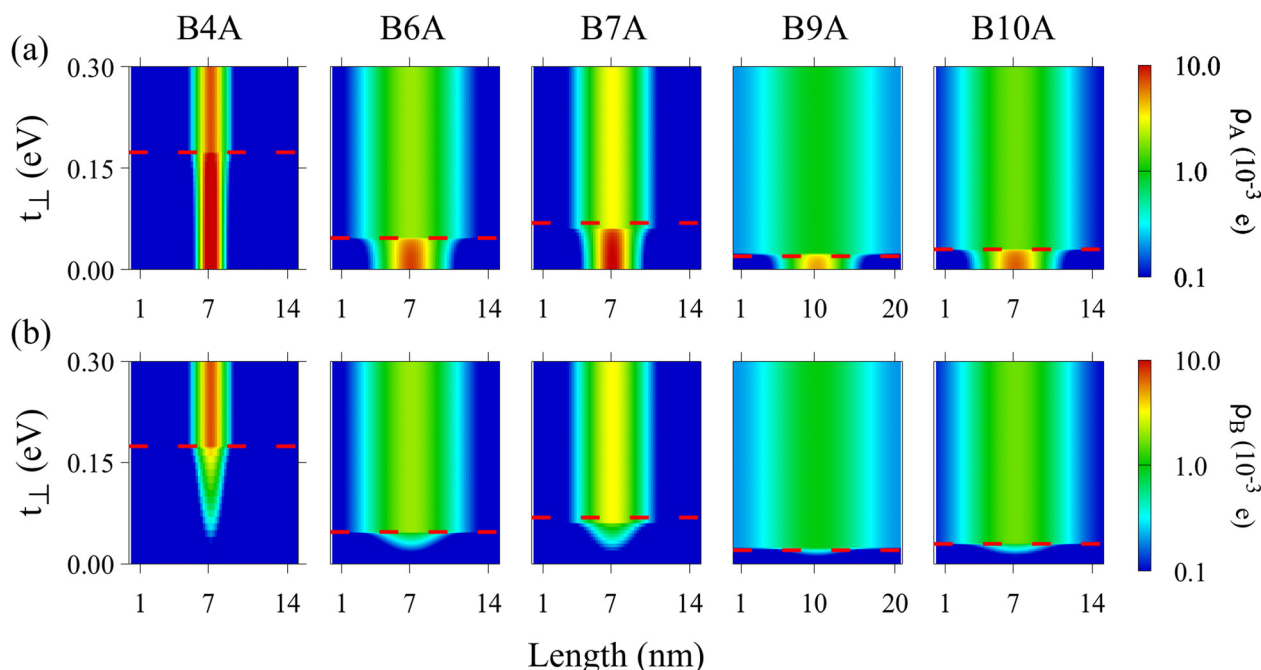


Fig. 3 One dimensional charge density profiles for the different bilayer systems at layer A (a) and B (b). The horizontal dashed line indicates the interlayer coupling value that induces the interlayer polaron transition from a non-symmetric to symmetric state.

non-symmetric to symmetric states. The interlayer coupling strength associated with this event ($t_{\perp}^c$) is marked by a red dashed line in Fig. 3.

The position of this energy threshold depends on the width. Fig. 2 demonstrated that the B7A requires a stronger $t_{\perp}$ to induce the transition from a non-symmetric to a symmetric polaron compared with B10A. Here, Fig. 3 presents the response for the remaining bilayers. As shown, wider nanoribbons experience the transition for weaker $t_{\perp}$, corroborating the previous indication.

We believe that this behavior results from the facilitated relaxation characteristic of wider GNRs. That can be understood when considering the quasiparticle formation mechanism. In general, a polaron forms as the result of the energetic balance between lattice and electronic interactions. Carriers with a high charge localization require strong lattice deformations to counterbalance and ensure cohesion, while delocalized quasiparticles require weaker deformations.

The interlayer polaron transition has a similar mechanism in place. The only difference is the inclusion of the interlayer interaction in this energetic balancing process. Its effect is to promote electronic hopping through layers, *i.e.* charge sharing. If $t_{\perp}$ is strong enough, the formation of two localized structures becomes energetically favorable as opposed to a single localized profile. The interaction strength needed to induce this transition depends on the energy barrier needed to break the decoupled polaron. In other words, the energy to change the local charge accumulation and lattice deformation. If the energy required to break the decoupled polaron is lower, the threshold $t_{\perp}$ is bound to become smaller. That is the case of wider nanoribbons. The additional sites allow the polaron to delocalize more, being distributed over more sites. Consequently, the nanoribbon presents an attenuated relaxation, reducing the lattice energy. The result is a drop in the interlayer coupling threshold.

An important detail emerges when calculating $t_{\perp}^c$. The first column of Table 1 presents these results for all bilayers. Although there is a clear decreasing trend for growing width, the behavior is not monotonic. For instance, the transition in the B6A is at $t_{\perp} = 47$ meV. However, increasing the width by a single carbon row (B7A) changes this value to 69 meV. This result is reminiscent of the $3p$, $3p + 1$, and $3p + 2$ family grouping, in which monotonic behavior of some electronic properties is only present within members of the same family.

Interestingly, the polaron size obeys the ordering of the width families. The two last columns in Table 1 demonstrate

that result. They present the polaron size in the decoupled (L_{decop}) and symmetric (L_{symm}) states. In both cases, the smallest carrier is hosted on B4A, extending over 2.5 nm when $t_{\perp} = 0$ eV and 3.5 nm in the equal charge sharing configuration. Increasing the width delocalizes the carriers due to the additional relaxation promoted by the attenuated quantum confinement. However, the increase is not monotonic. For instance, the B7A's symmetric polaron is smaller than B6A's by a difference of 2.0 nm. On the other hand, when restricted to a particular width family, the response is monotonic. The interlayer symmetric polarons in the B4A, B7A, and B10A are, respectively, 3.5, 6.5, and 9.5 nm, a clear monotonic growth. A similar outcome is present for the B6A–B9A pair. This result demonstrates that increasing the layers interaction forces the polaron to delocalize. Since deeper local lattice deformations are often associated with higher effective mass,^{34,58} the results show that $t_{\perp}$ may be a tool to improve the charge transport efficiency.

To understand how the energy changes *via* $t_{\perp}$ affects the charge sharing between layers, we compute the total charge hosted in layer A (Q_A) and B (Q_B) following eqn (4). The result is Fig. 4, where Q_A is displayed as a function of $t_{\perp}$ for the B4A, B6A, B7A, B9A, and B10A. It is noticeable that the charge in layer A, which is $+1e$ when $t_{\perp} = 0$ eV, decreases sharply with a stronger interlayer interaction. In turn, Q_B is zero for the decoupled configuration and progressively increases with $t_{\perp}$ until reaching $1/2e$. The phase transition occurs, resulting in a symmetric polaron. It is worth noting that, in general, the electrical charge transfer from layer A to B occurs at a lower interlayer coupling in wider ribbons.

All bilayers exhibit the same Q_A response, suggesting the existence of a generalized expression for $Q_A(t_{\perp})$. The determination of this function is of interest, providing a tool to analyze the overall mechanism without explicit consideration of each possible case. Toward this, we propose the following empirical

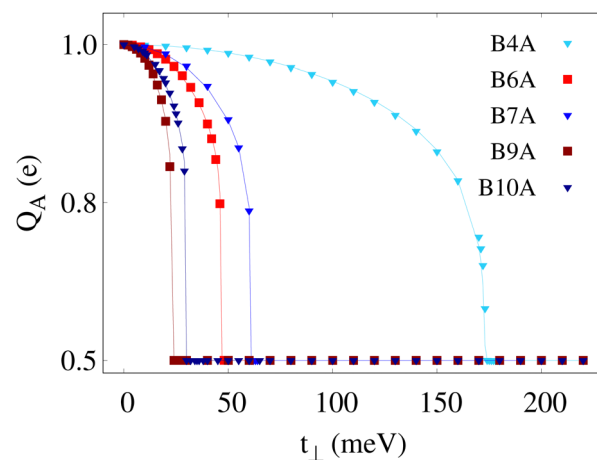


Fig. 4 Charge in layer A (Q_A) vs. interlayer coupling ($t_{\perp}$) for various bilayer AGNR systems. The points represent the calculated values, while the lines are the fitted curves according to eqn (7).

Table 1 The second row presents the magnitude of the interlayer coupling marking the transition from non-symmetric to symmetric states ($t_{\perp}^c$). The third and fourth rows present the polaron size in the decoupled (L_{decop}) and symmetric (L_{symm}) cases, respectively

System	B4A	B6A	B7A	B9A	B10A
$t_{\perp}^c$ (meV)	174	47	69	20	30
L_{decop} (nm)	2.5	6.5	5.0	9.0	7.5
L_{symm} (nm)	3.5	8.5	6.5	13.5	9.5

Table 2 Parameters used for fitting eqn (7)

System	B4A	B6A	B7A	B9A	B10A
g ($\text{e}^{-1} \text{V}^{-2}$)	10	120	75	460	280

transcendental functional form for $Q_A(t_\perp)$:

$$Q_A(t_\perp) = Q_A(0) \left(1 - \frac{1}{2} \tanh \left(g \frac{t_\perp^2}{2Q_A(t_\perp) - e} \right) \right), \quad (7)$$

where $Q_A(0)$ is the charge of layer A (see eqn (4)) when $t_\perp = 0$ eV and g is a scaling factor left as a parameter to be fitted.

The fitted coefficients are presented in Table 2 and the corresponding curves are the dashed lines in Fig. 4. A good fit was found for all width cases, corroborating the validity of the chosen parameter. Moreover, the fitting required a single parameter, allowing a more meaningful interpretation of the expression. Eqn (7) can be seen as the sum of two contributions. The first term, $Q_A(0)$, is a constant that equals e . This is the charge for the layer in the decoupled configuration. The second term accounts for the influence of the second layer *via* $t_\perp$. The higher the tanh argument, the stronger will be the charge sharing. For this reason, g can be interpreted as the propensity of a nanoribbon to surrender charge to a neighboring layer. Analysis of Table 2 shows that a wider bilayer tends to share charge more easily.

However, the behavior is not monotonic. The B10A has $g = 280 \text{ e}^{-1} \text{V}^{-2}$ while, for the B9A, $g = 460 \text{ e}^{-1} \text{V}^{-2}$. A similar discrepancy can be spotted for the B6A–B7A pair. These are manifestations of the $3p$ and $3p + 1$ gap width families. Only inside a given family, g decays monotonically as the width

increases. These findings suggest that stacking GNRs of different widths could induce spontaneous charge layer traps. Combining a narrow GNR with a wider nanoribbon would result in a bilayer with two regions exhibiting different g values. In this scenario, this g gradient would favor the electron hopping to one of the layers. Upon excitation, charge excess is expected to drift from the high g region to the lower region, further populating the narrow monolayer. Naturally, for this indication to hold, our results must remain valid for heterogeneous stacking, a hypothesis to be tested in the future. If such a feature is possible, GNR bilayers could integrate novel flexible electronics in which mechanical pressure favors a specific transport pathway within the material.

Analysis of the electronic band structure provides a deeper understanding of the interplay between width effects and $t_\perp$. In Fig. 5(a), we present the density of states (DOS) heatmaps as a function of the state's energy and $t_\perp$. Highlighted in red are the HOMO and the LUMO for various values of interlayer coupling and different widths of the bilayer systems.

The interlayer interaction significantly affects the electronic band structure. The profile depends on the AGNR width. However, some of their characteristics are common in all cases. When $t_\perp \approx 0.15$ eV, the frontier orbitals move toward the 0 eV, narrowing the gap. Simultaneously, the orbitals far from the Fermi level tend to spread over, as evidenced by the splits of the blue regions. That outcome is expected, caused by the continuous hybridization of the orbitals due to the layer proximity promoted by $t_\perp$.³⁷ The behavior of the frontier orbitals is of special relevance, calling for a direct look.

Fig. 5(b) is the zoomed version of Fig. 5(a), highlighting the top of the valence band. Note that the HOMO energy drops with

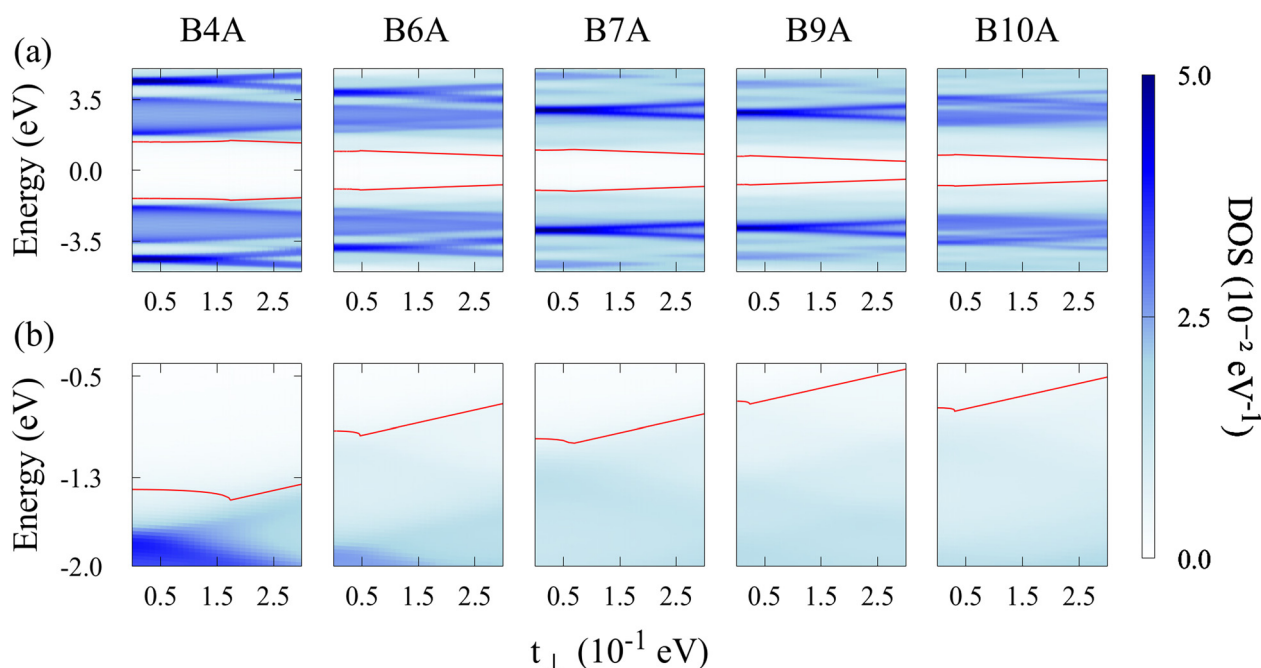


Fig. 5 (a): Density of states (DOS) vs. interlayer coupling ($t_\perp$), highlighting HOMO and LUMO energies in red. (b) Zoomed version of (a) presenting the HOMO level and the top of the valence band.

the interlayer coupling strength. After the $t_{\perp}^c$ threshold, the decaying trend ceases, reaching a lower extreme value. After this point, the orbital energy increases linearly with the coupling. Due to electron–hole symmetry, the unoccupied energy levels, located above 0 eV, are symmetric to the occupied levels, which are below 0 eV. Consequently, the LUMO displays a reflected response of HOMO: at a low coupling regime, it exhibits a sharp increase followed by a linear decay after the phase transition.

Once the symmetric state is reached, further increments in $t_{\perp}$ do not lead to significant changes to the lattice and charge density profiles. This can be verified by looking at Fig. 2 after the transition. When the bilayer reaches this configuration, the energy of σ and π -bonds remain constant and the only energy variation is due to the interlayer interaction. This is the reason why the LUMO energy changes linearly with this coupling in the symmetric phase.

Note that the HOMO energy is lower for narrower ribbons in Fig. 5(b). For a given p , the HOMO energy in systems of the $3p + 1$ family are lower than in the $3p$ family. Then, the HOMO energy in B7A is lower than in B6A; and the one in B10A is lower than that of B9A. Therefore, reducing the bilayer width increases the LUMO energy level. With the two frontier orbitals moving toward the 0 eV, the result is a gap decay with width increase, following the non-monotonic behavior of the width families.^{20,21} This result is expected, considering that AGNRs turn into graphene when the width goes to infinity.

A quantitative analysis for the gap (Δ) evidences a potential feature for bilayer AGNRs. Fig. 6 presents the gap as a function of $t_{\perp}$. The colors indicate the bilayer width, following the same convention of Fig. 4. In general, Δ exhibits the same response upon an increase of $t_{\perp}$. Near decoupled configuration, it sharply increases. When the coupling strength reaches $t_{\perp}^c$, the gap decays monotonically. The inset of Fig. 6 highlights this behavior by showing in detail the response of the B6A. Therefore, the interlayer polaron transition can be recognized in the gap response as a peak. This functional form is no surprise considering the behavior of the frontier orbitals. Before the transition, they moved away from the Fermi level, increasing the gap. In the symmetric regime, the orbitals move linearly to this region. The outcome is a linear gap decay.

The results demonstrate that Δ still obeys the width family grouping of monolayer AGNRs. This outcome is not surprising, considering that the frontier orbitals follow this pattern for all coupling values. The fundamental mechanism behind the gap decay due to width increase is the attenuation of quantum confinement effects. In the limit of infinite width, the bilayer nanoribbon turns into bilayer graphene, a semimetal with zero gap. Besides this general behavior, the AGNRs group into the $3p$, $3p + 1$, and $3p + 2$ width families. Their emergence was recently explained as the manifestation of three invariant properties:⁵⁹ (1) aromaticity pattern; (2) symmetry of the active frontier orbitals; (3) number of gapless zigzag-edge-localized states. Specifically for the semiconducting families, the observed gap magnitudes emerged as a consequence of energetic active frontier orbitals due to an inversion symmetry

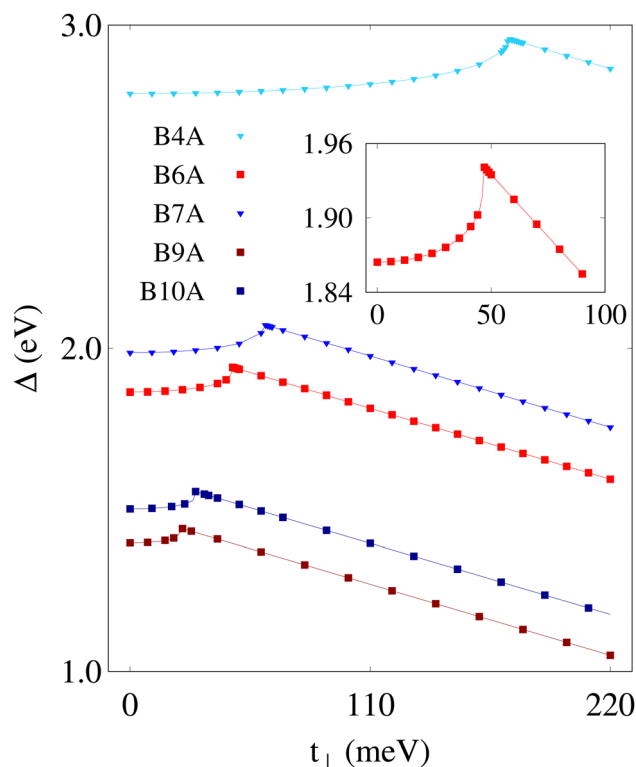


Fig. 6 Energy bandgap as a function of $t_{\perp}$. The colors follow the same convention of Fig. 4: red tones represent nanoribbons belonging to the $3p$ family, while those in blue belong to the $3p + 1$ set. The inset is a zoomed version of the panel, focusing on the B6A.

conflict. Additionally, the interlayer interaction significantly alters the gap magnitude. For instance, when $t_{\perp} \leq 0.4$ eV, Δ varies up to 0.6 eV. This result shows that controlling the distance between layers can alter the bilayer performance on optoelectronic devices. We recall that such applications heavily rely on the gap magnitude. Therefore, this flexibility could benefit future nanoelectronics.

Additionally, the electronic spectra are presented in the ESI.† Fig. S1–S5 (ESI†) display the electronic band structure of, respectively, B4A, B6A, B7A, B9A, and B10A. For each figure, four values of $t_{\perp}$ are presented: $t_{\perp} = 0$ eV (a), an intermediate case when $t_{\perp} < t_{\perp}^c$ (b), $t_{\perp} = t_{\perp}^c$ (c), and an example when $t_{\perp} > t_{\perp}^c$ (d). In all bilayer systems, it can be seen that the intragap states narrow towards the Fermi level compared to the decoupled case. For coupling strengths above $t_{\perp}^c$, the band structure shows marginal variation, signaling the nature of the symmetric polaron state.

Besides the presented spatial and electronic properties of the polaron states, a complete overview of the charge transport performance requires the simulation of non-adiabatic dynamics with an external electric field, which is proven to provide crucial insights regarding dynamical mechanisms and the overall potential of the material for nanoelectronic applications.^{28,30,35,36,39,60–62}

It should be noted that the decaying trend of Δ is not expected to hold indefinitely. In a high-pressure regime (high

$t_{\perp}$), the modeling should be revised to include competing interactions such as Coulomb repulsion between layers, as evidenced in a previous study.⁵² Previous estimates indicate that bilayer graphene $t_{\perp}$ in equilibrium is ≈ 0.4 eV.⁴ Here, we use this result as a reference to indicate the limiting range in which the present model can be applied.

We emphasize that all calculations were carried out under periodic boundary conditions for the electronic and lattice interactions. Because of that, end effects were neglected. In this configuration, the polaron is invariant over length changes when the unit cell is long enough. All the quasiparticle states presented belong to this regime. That choice was made to provide a general description of charge carriers extendable to practical integration on nanoelectronics. In this context of applications, nanoribbons are purposely synthesized to be long to exploit large surface area effects.^{14–16} However, explicit consideration of end effects is an important topic, which is known to significantly improve the accuracy in predicting many electronic properties.^{59,63,64}

Although not investigated in this work, topological effects are known to have a profound relationship with electronic properties.^{64–67} As demonstrated in a recent work,⁵⁹ the emergence of zigzag-edge localized frontier orbitals, due to inversion symmetry frustration, is behind the sets of bandgap width families in AGNRs. Because the simulated bilayers had recovered this grouping, we expect the preservation of the findings regarding the effects of topological end states although validation requires explicit investigation of the orbitals' symmetries.

The coupled nature of polarons requires analysis of the lattice effects for a complete overview of the mechanism in place. Toward this, we present in Fig. 7 Δ HOMA of the bilayer

AGNRs. Fig. 7(a) and (b) present the Δ HOMA for, respectively, the B7A and B10A when $t_{\perp} = 0, 25$, and 70 meV. The rings in red indicate increased aromaticity due to the polaron presence, while those in blue experienced a reduction. White tones represent no significant changes.

Regardless of the width, the nanoribbons display the same general behavior. In the decoupled case, layer A has a clear red localized signal, representing the polaron lattice deformation. Layer B, in turn, is all white, meaning that the lattice structure is the same as the neutral state configuration, an expected outcome since the layer has no charge. Increasing the interlayer coupling enables the appearance of non-zero Δ HOMA in the second layer, indicating the charge sharing. In the symmetric case, the red profile mirrors layer B, signaling the presence of identical charge accumulations. Equivalent panels for B4A, B6A, and B9A are presented in, respectively, Fig. S6–S8 in the ESI.†

Apart from the general trend of Δ HOMA spreading over the second layer due to the interlayer coupling, an interesting pattern can be found by looking at the sign of Δ HOMA. To see this, we present in Fig. 7(c) and (d) nanoribbon slices at the center of the polaron defect for the bilayers belonging to the $3p + 1$ and $3p$ families, respectively. As shown, the rings from specimens of the $3p + 1$ set are always red. On the other hand, the elements of the $3p$ family have blue rings on the border. In other words, there is a link between the aromaticity pattern due to the polaron deformation and the AGNR width family. That finding is a direct consequence of the fundamental mechanism behind the width family grouping. A recent paper based on *ab initio* simulations demonstrated that the rising of AGNR width families is due to (among other properties) a change in

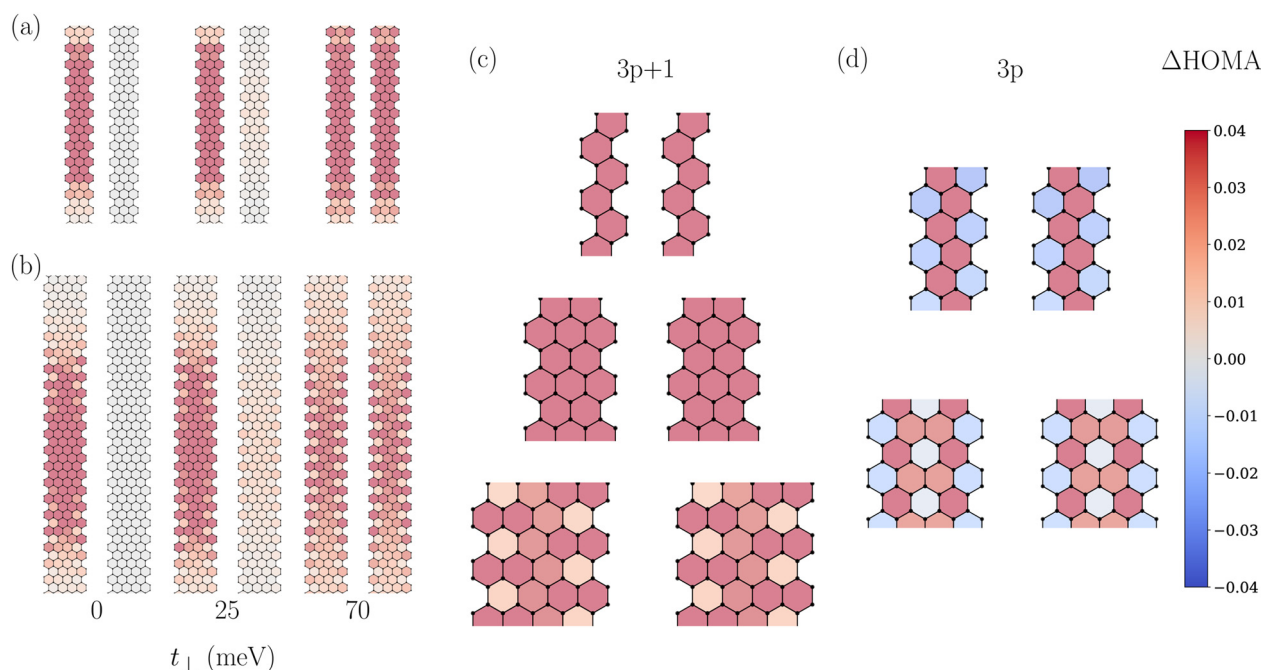


Fig. 7 Bilayer AGNR Δ HOMA. The profile of B7A and B10A for $t_{\perp} = 0, 25$ and 70 meV are presented, respectively, in (a) and (b). A nanoribbon slice from members of the $3p + 1$ family are shown in (c), evidencing a characteristic aromaticity pattern. (d) Shows the same for the bilayers belonging to the $3p$ set.

aromaticity pattern. Here, we observe that a similar mechanism is in place, shaping the polaronic states. That is why the polaron properties reported in this work such as the magnitude of the frontier orbitals, carrier size, and others follow the width rule.

Further insights connecting aromaticity and polaron states are found through statistical analysis of the ΔHOMA . For that, a distribution of ΔHOMA is calculated for each bilayer case. Fig. S9 (ESI[†]) summarizes the statistical results. S9(a) (ESI[†]) displays the layer A average of ΔHOMA for the different bilayer widths. The curves display a similar behavior of $Q_A(t_\perp)$ shown in Fig. 4. Increasing $t_\perp$ leads to a progressive decay. When $t_\perp = t_\perp^c$ there is an abrupt drop. After this regime, further increment leads to no changes. This result is a demonstration of the coupled nature of the electronic and lattice interactions. Because $t_\perp$ does not alter the charge distribution in the symmetric polaron regime, the lattice is also insensitive.

The results from Fig. 7 show that width families display distinct aromaticity patterns when hosting polarons. Those belonging to the $3p$ with an alternating character, while elements from $3p + 1$ display a variation of ΔHOMA without sign flipping. This suggests that width families can be sorted out by characterizing the ΔHOMA distribution. In this context, a convenient metric is the Shannon entropy,⁶⁸ often used as a fingerprint for signals in information theory. Fig. S9(b) (ESI[†]) presents the Shannon entropy of layer A's ΔHOMA distribution. Besides the abrupt variation of all curves when $t_\perp = t_\perp^c$, the curves exhibit an interesting behavior. The entropy values of bilayer systems belonging to the $3p$ set are above ≈ 2 bits, while those from the $3p + 1$ are below. In other words, the entropy of the ΔHOMA defines a filtering threshold value separating the two families. This is a manifestation of the fundamental role of aromaticity patterns in determining the width families.

We emphasize that the AB stacking was not considered. Here, $t_\perp$ is treated as a parameter that is unrestrictedly varied for low coupling strengths. Extending this approach directly to the AB case requires a reevaluation of the variation regimes. In this configuration, the interlayer interaction has four different coupling terms, each accounting for a unique sublattice site pairing.⁴ The interactions are not entirely independent. For this reason, unrestricted variation of their strength would yield a potentially misleading description. This limitation can be circumvented by determining the scaling coefficients of the function connecting $t_\perp$ with the distance between interlayer site neighbors if accurate *ab initio* calculations are available.

4 Conclusion

We obtained polaronic solutions of the lattice in bilayer armchair graphene nanoribbon systems *via* an extended two-dimensional version of the SSH model. Five different AGNR bilayer widths were considered. We observed the formation of interlayer polaron, characterized by a local rearrangement of lattice distortions coupled with a charge distribution. For a

number of layer proximity regimes, the energy levels, the energy bandgap, and the charge distributions were calculated.

The results showed the phase transition from non-symmetric to symmetric polarons depends on the nanoribbon width and its family. In general, the phase transition, characterized by an equal charge distribution between the two layers, occurs at a lower coupling for wider ribbons. The energy bandgap is smaller for wider ribbons, yielding variations up to 0.6 eV. This result is of technological interest, indicating that strain with width changes can be a powerful tool to control the gap.

Additionally, it was found that some AGNR widths are more prone to share charge with a neighboring layer. For instance, the interlayer coupling strength required to induce equal charge sharing for a bilayer composed of 4AGNR bilayers is 174 meV, while it drops to 20 meV for the 9AGNR case. This attribute and other polaron properties respect the $3p$, $3p + 1$, $3p + 2$ width family rule, where a monotonic variation *via* width increase is found for AGNRs belonging to the same set. Therefore, width effects can potentially serve to design strain-induced electronic pathways in heterogeneous stacking. The work paints an encouraging prospect for integrating AGNR bilayers in novel flexible nanoelectronics.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Author contributions

A. L. L.: data curation, formal analysis, investigation, visualization, and writing – original draft. T. S. A. C.: conceptualization, formal analysis, visualization, software, methodology, validation, and writing – original draft. W. F. C. and R. C.: validation, methodology, formal analysis, writing – review & editing. G. M. S. and P. H. O. N.: conceptualization, funding acquisition, formal analysis, methodology, software, validation, writing – review & editing.

Conflicts of interest

The authors declare no competing financial or non-financial interests.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils DC, (grant number 304637/2018-1) CAPES, and FAPDF. P. H. O. N., W. F. C. and G. M. S. gratefully acknowledge the financial support from FAPDF grants 00193-00001853/2023-15 and 00193-00001831/2023-47. G. M. S. and P. H. O. N. gratefully acknowledges the financial support from CNPq grants 304637/2018-1 and 306080/2022-2, respectively.

References

- 1 S. Debroy, V. P. K. Miriyala, K. V. Sekhar, S. G. Acharyya and A. Acharyya, *Superlattices Microstruct.*, 2016, **96**, 26–35.
- 2 E. McCann and V. I. Falko, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **96**, 086805.
- 3 E. V. Castro, K. Novoselov, S. Morozov, N. Peres, J. L. Dos Santos, J. Nilsson, F. Guinea, A. Geim and A. C. Neto, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 216802.
- 4 E. McCann and M. Koshino, *Rep. Prog. Phys.*, 2013, **76**, 056503.
- 5 D. Abergel and V. I. Falko, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2007, **75**, 155430.
- 6 H. Yan, *Nanophotonics*, 2015, **4**, 115–127.
- 7 M. Kühne, F. Paolucci, J. Popovic, P. M. Ostrovsky, J. Maier and J. H. Smet, *Nat. Nanotechnol.*, 2017, **12**, 895–900.
- 8 K. Sugawara, K. Kanetani, T. Sato and T. Takahashi, *AIP Adv.*, 2011, **1**, 022103.
- 9 X. Miao, S. Tongay, M. K. Petterson, K. Berke, A. G. Rinzier, B. R. Appleton and A. F. Hebard, *Nano Lett.*, 2012, **12**, 2745–2750.
- 10 T. Mahmoudi, Y. Wang and Y.-B. Hahn, *Nano Energy*, 2018, **47**, 51–65.
- 11 Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen and Y. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 13103–13107.
- 12 J. Sun, M. Muruganathan and H. Mizuta, *Sci. Adv.*, 2016, **2**, e1501518.
- 13 Y. Hajati, T. Blom, S. Jafri, S. Haldar, S. Bhandary, M. Shoushtari, O. Eriksson, B. Sanyal and K. Leifer, *Nanotechnology*, 2012, **23**, 505501.
- 14 O. V. Zakharova, E. E. Mastalygina, K. S. Golokhvast and A. A. Gusev, *Nanomaterials*, 2021, **11**, 2425.
- 15 A. P. Johnson, C. Sabu, N. K. Swamy, A. Anto, H. Gangadharappa and K. Pramod, *Biosens. Bioelectron.*, 2021, **184**, 113245.
- 16 A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng and K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6616–6643.
- 17 Y. Yano, N. Mitoma, H. Ito and K. Itami, *J. Org. Chem.*, 2019, **85**, 4–33.
- 18 L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang and H. Dai, *Nat. Nanotechnol.*, 2010, **5**, 321–325.
- 19 Z. Yan, Z. Peng, Z. Sun, J. Yao, Y. Zhu, Z. Liu, P. M. Ajayan and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2011, **5**, 8187–8192.
- 20 L. Yang, C.-H. Park, Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **99**, 186801.
- 21 Y.-W. Son, M. L. Cohen and S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 216803.
- 22 M. Yankowitz, S. Chen, H. Polshyn, Y. Zhang, K. Watanabe, T. Taniguchi, D. Graf, A. F. Young and C. R. Dean, *Science*, 2019, **363**, 1059–1064.
- 23 A. J. Heeger, S. Kivelson, J. Schrieffer and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 781.
- 24 J. Bredas, J. Scott, K. Yakushi and G. Street, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1984, **30**, 1023.
- 25 S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari and F. Mauri, *Nat. Mater.*, 2007, **6**, 198–201.
- 26 W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **42**, 1698.
- 27 W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1980, **22**, 2099.
- 28 A. A. Johansson and S. Stafström, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 235205.
- 29 E. J. Meier, F. A. An and B. Gadway, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 1–6.
- 30 R. Meng, Y. Li, C. Li, K. Gao, S. Yin and L. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 24971–24978.
- 31 T. Astakhova and G. Vinogradov, *Eur. Phys. J. B*, 2019, **92**, 1–9.
- 32 M. B. Falleiros and G. M. e Silva, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1319–1327.
- 33 P. de Oliveira Neto, J. Teixeira, W. Da Cunha, R. Gargano and G. e Silva, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, **3**, 3039–3042.
- 34 L. A. Ribeiro Jr, W. F. da Cunha, A. L. D. A. Fonseca, G. M. e Silva and S. Stafstrom, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2015, **6**, 510–514.
- 35 P. H. de Oliveira Neto and T. Van Voorhis, *Carbon*, 2018, **132**, 352–358.
- 36 M. M. Fischer, L. A. R. Junior, W. F. da Cunha, L. E. de Sousa, G. M. e Silva and P. H. de Oliveira Neto, *Carbon*, 2020, **158**, 553–558.
- 37 T. de Sousa Araújo Cassiano, G. M. e Silva and P. H. de Oliveira Neto, *Phys. Scr.*, 2023, **98**, 095922.
- 38 T. de Sousa Araújo Cassiano, L. A. Ribeiro Junior, G. Magela e Silva and P. Henrique de Oliveira Neto, *J. Phys. Chem. C*, 2024, **128**, 1433–1442.
- 39 G. M. e Silva, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 10777.
- 40 A. C. Neto, F. Guinea, N. M. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109.
- 41 Y. Sakai and A. Terai, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 2019, **88**, 054718.
- 42 J. Williams, T. Low, M. Lundstrom and C. Marcus, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 222–225.
- 43 V. N. Kotov, B. Uchoa, V. M. Pereira, F. Guinea and A. C. Neto, *Rev. Mod. Phys.*, 2012, **84**, 1067.
- 44 J. Kruszewski and T. Krygowski, *Tetrahedron Lett.*, 1972, **13**, 3839–3842.
- 45 J. C. Dobrowolski, *ACS Omega*, 2019, **4**, 18699–18710.
- 46 M. Solà, A. I. Boldyrev, M. K. Cyrański, T. M. Krygowski and G. Merino, *Descriptors of Aromaticity: Geometric Criteria*, John Wiley & Sons, Ltd, 2022, ch. 5, pp. 77–109.
- 47 W. F. da Cunha, P. H. Acioli, P. H. de Oliveira Neto, R. Gargano and G. M. e Silva, *J. Phys. Chem. A*, 2016, **120**, 4893–4900.
- 48 P. Moon and M. Koshino, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 195458.
- 49 N. N. Nam and M. Koshino, *Phys. Rev. B*, 2017, **96**, 075311.
- 50 B. Tsim, N. N. Nam and M. Koshino, *Phys. Rev. B*, 2020, **101**, 125409.
- 51 G. Cantele, D. Alfe, F. Conte, V. Cataudella, D. Ninno and P. Lucignano, *Phys. Rev. Res.*, 2020, **2**, 043127.
- 52 K.-T. Lam and G. Liang, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92**, 223106.
- 53 K. Gao, X.-j. Liu, D.-s. Liu and S.-j. Xie, *Phys. Lett. A*, 2008, **372**, 2490–2495.

- 54 K. Gao, X.-j. Liu, D.-s. Liu and S.-j. Xie, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 234702.
- 55 Z. Sun and S. Stafström, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **90**, 115420.
- 56 Y. Zhang, X. Liu, Z. Sun and Z. An, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 174906.
- 57 S. Giannini, O. G. Ziogos, A. Carof, M. Ellis and J. Blumberger, *Adv. Theory Simul.*, 2020, **3**, 2000093.
- 58 G. G. Silva, L. A. Ribeiro Junior, M. L. Pereira Junior, A. L. d. A. Fonseca and R. T. de Sousa Júnior, *et al.*, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 1–8.
- 59 A. D. Zdetsis, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 7578–7584.
- 60 M. M. Fischer, L. E. de Sousa, L. Luiz e Castro, L. A. Ribeiro Jr, R. T. de Sousa Jr, G. Magela e Silva and P. H. de Oliveira Neto, *Sci. Rep.*, 2019, **9**, 17990.
- 61 Z. Sun, S. Li, S. Xie and Z. An, *J. Phys. Chem. C*, 2019, **123**, 21336–21344.
- 62 M. Zhang, W. Qin, Y. Li and K. Gao, *J. Mater. Chem. C*, 2020, **8**, 11274–11281.
- 63 A. D. Zdetsis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 10334–10345.
- 64 A. D. Zdetsis, *Carbon*, 2023, **210**, 118042.
- 65 A. D. Zdetsis, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 976–986.
- 66 D. J. Rizzo, G. Veber, T. Cao, C. Bronner, T. Chen, F. Zhao, H. Rodriguez, S. G. Louie, M. F. Crommie and F. R. Fischer, *Nature*, 2018, **560**, 204–208.
- 67 J. Lawrence, P. Brandimarte, A. Berdonces-Layunta, M. S. Mohammed, A. Grewal, C. C. Leon, D. Sanchez-Portal and D. G. de Oteyza, *ACS Nano*, 2020, **14**, 4499–4508.
- 68 C. E. Shannon, *Bell Syst. Tech. J.*, 1948, **27**, 379–423.

Bibliografia

- [1] Hideki Shirakawa, Edward J. Louis, Alan J. MacDiarmid, and Alan J. Heeger. Electroconductivity of organic polymers: Polyacetylene (ch). *Synthetic Metals*, 1(1):87–92, 1977.
- [2] Chwan K Chiang, CR Fincher Jr, Yung W Park, Alan J Heeger, Hideki Shirakawa, Edwin J Louis, Shek C Gau, and Alan G MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, 39(17):1098, 1977.
- [3] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger. Solitons in polyacetylene. *Physical review letters*, 42(25):1698, 1979.
- [4] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22(4):2099, 1980.
- [5] Michael J. Rice. Charged π -phase kinks in lightly doped polyacetylene. *Physics Letters A*, 71(1):152–154, 1979.
- [6] J. P. Albert and C. Jouanin. Soliton excitations and polarons in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 26:955–959, Jul 1982.
- [7] S. Stafström and K. A. Chao. Soliton states in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 29:2255–2266, Feb 1984.
- [8] S. A. Brazovskii and N. N. Kirova. Excitons, polarons, and bipolarons in conducting polymers. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 33:4, jan 1981.

-
- [9] Jean Luc Bredas and G. Bryan Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10):309–315, 1985.
- [10] Christoph Kuhn. Solitons, polarons, and excitons in polyacetylene: Step-potential model for electron-phonon coupling in π -electron systems. *Phys. Rev. B*, 40:7776–7787, Oct 1989.
- [11] D. S. Boudreaux, R. R. Chance, J. L. Brédas, and R. Silbey. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. *Phys. Rev. B*, 28:6927–6936, Dec 1983.
- [12] Lu Yu. *Solitons and polarons in conducting polymers*. World Scientific, 1988.
- [13] Y. Onodera. Polarons, bipolarons, and their interactions in cis-polyacetylene. *Phys. Rev. B*, 30:775–785, Jul 1984.
- [14] Richard H Friend, RW Gymer, AB Holmes, JH Burroughes, RN Marks, CDDC Taliani, DDC Bradley, DA Dos Santos, Jean-Luc Bredas, M Lögdlund, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.
- [15] Jeremy H Burroughes, Donal DC Bradley, AR Brown, RN Marks, K Mackay, Richard H Friend, Paul L Burns, and Andrew B Holmes. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [16] PH de Oliveira Neto, JF Teixeira, WF Da Cunha, R Gargano, and GM e Silva. Electron–lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *The journal of physical chemistry letters*, 3(20):3039–3042, 2012.

-
- [17] Luiz Antonio Ribeiro Jr, Wiliam Ferreira da Cunha, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, Geraldo Magela e Silva, and Sven Stafstrom. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *The journal of physical chemistry letters*, 6(3):510–514, 2015.
- [18] Pedro Henrique de Oliveira Neto and Troy Van Voorhis. Dynamics of charge quasiparticles generation in armchair graphene nanoribbons. *Carbon*, 132:352–358, 2018.
- [19] Marcelo Macedo Fischer, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Wiliam Ferreira da Cunha, Leonardo Evaristo de Sousa, Geraldo Magela e Silva, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Ultrafast direct generation of quasiparticles in graphene nanoribbons. *Carbon*, 158:553–558, 2020.
- [20] Tiago de Sousa Araújo Cassiano, Leonardo Evaristo de Sousa, Luiz Antônio Ribeiro Junior, Geraldo Magela e Silva, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Charge transport in cove-type graphene nanoribbons: The role of quasiparticles. *Synthetic Metals*, 287:117056, 2022.
- [21] Tiago de Sousa Araújo Cassiano, Geraldo Magela e Silva, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Phase transition of polarons in bilayer graphene nanoribbons. *Physica Scripta*, 98(9):095922, aug 2023.
- [22] Tiago de Sousa Araujo Cassiano, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Geraldo Magela e Silva, and Pedro Henrique de Oliveira Neto. Strain-tuneable bipolaron stability on ultranarrow bilayer graphene nanoribbon. *The Journal of Physical Chemistry C*, 128(3):1433–1442, 2024.

-
- [23] Albert Dato, Zonghoon Lee, Ki-Joon Jeon, Rolf Erni, Velimir Radmilovic, Thomas J Richardson, and Michael Frenklach. Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. *Chemical Communications*, (40):6095–6097, 2009.
- [24] Philip R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634, 1947.
- [25] Andre K Geim and Konstantin S Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3):183–191, 2007.
- [26] Andre K. Geim and Konstantin S. Novoselov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [27] Sanghamitra Debroy, V Pavan Kumar Miriyala, K Vijaya Sekhar, Swati Ghosh Acharyya, and Amit Acharyya. Self healing nature of bilayer graphene. *Superlattices and Microstructures*, 96:26–35, 2016.
- [28] Edward McCann and Vladimir I Fal’ko. Landau-level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Physical review letters*, 96(8):086805, 2006.
- [29] Eduardo V Castro, KS Novoselov, SV Morozov, NMR Peres, JMB Lopes Dos Santos, Johan Nilsson, F Guinea, AK Geim, and AH Castro Neto. Biased bilayer graphene: semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Physical review letters*, 99(21):216802, 2007.
- [30] Edward McCann and Mikito Koshino. The electronic properties of bilayer graphene. *Reports on Progress in physics*, 76(5):056503, 2013.

-
- [31] DSL Abergel and Vladimir I Fal'ko. Optical and magneto-optical far-infrared properties of bilayer graphene. *Physical Review B*, 75(15):155430, 2007.
- [32] Huguen Yan. Bilayer graphene: physics and application outlook in photonics. *Nanophotonics*, 4(2):115–127, 2015.
- [33] Matthias Kühne, Federico Paolucci, Jelena Popovic, Pavel M Ostrovsky, Joachim Maier, and Jurgen H Smet. Ultrafast lithium diffusion in bilayer graphene. *Nature nanotechnology*, 12(9):895–900, 2017.
- [34] K Sugawara, K Kanetani, T Sato, and T Takahashi. Fabrication of li-intercalated bilayer graphene. *Aip Advances*, 1(2):022103, 2011.
- [35] Xiaochang Miao, Sefaattin Tongay, Maureen K. Petterson, Kara Berke, Andrew G. Rinzler, Bill R. Appleton, and Arthur F. Hebard. High efficiency graphene solar cells by chemical doping. *Nano Letters*, 12(6):2745–2750, 2012.
- [36] Tahmineh Mahmoudi, Yousheng Wang, and Yoon-Bong Hahn. Graphene and its derivatives for solar cells application. *Nano Energy*, 47:51–65, 2018.
- [37] Yan Wang, Zhiqiang Shi, Yi Huang, Yanfeng Ma, Chengyang Wang, Mingming Chen, and Yongsheng Chen. Supercapacitor devices based on graphene materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30):13103–13107, 2009.
- [38] Jian Sun, Manoharan Muruganathan, and Hiroshi Mizuta. Room temperature detection of individual molecular physisorption using suspended bilayer graphene. *Science advances*, 2(4):e1501518, 2016.

-
- [39] Y Hajati, Tobias Blom, SHM Jafri, Soumyajyoti Haldar, Sumanta Bhandary, MZ Shoushtari, Olle Eriksson, Biplab Sanyal, and Klaus Leifer. Improved gas sensing activity in structurally defected bilayer graphene. *Nanotechnology*, 23(50):505501, 2012.
- [40] Olga V Zakharova, Elena E Mastalygina, Kirill S Golokhvast, and Alexander A Gusev. Graphene nanoribbons: Prospects of application in biomedicine and toxicity. *Nanomaterials*, 11(9):2425, 2021.
- [41] Asha P Johnson, Chinnu Sabu, N Kumara Swamy, Annstephy Anto, HV Gangadharappa, and K Pramod. Graphene nanoribbon: An emerging and efficient flat molecular platform for advanced biosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 184:113245, 2021.
- [42] Akimitsu Narita, Xiao-Ye Wang, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. New advances in nanographene chemistry. *Chemical Society Reviews*, 44(18):6616–6643, 2015.
- [43] Yuuta Yano, Nobuhiko Mitoma, Hideto Ito, and Kenichiro Itami. A quest for structurally uniform graphene nanoribbons: synthesis, properties, and applications. *The Journal of Organic Chemistry*, 85(1):4–33, 2019.
- [44] Liying Jiao, Xinran Wang, Georgi Diankov, Hailiang Wang, and Hongjie Dai. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. *Nature Nanotechnology*, 5:321–325, 2010.
- [45] Zheng Yan, Zhiwei Peng, Zhengzong Sun, Jun Yao, Yu Zhu, Zheng Liu, Pulickel M. Ajayan, and James M. Tour. Growth of bilayer graphene on insulating substrates. *ACS Nano*, 5(10):8187–8192, 2011.

-
- [46] Li Yang, Cheol-Hwan Park, Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 99(18):186801, 2007.
- [47] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical review letters*, 97(21):216803, 2006.
- [48] Matthew Yankowitz, Shaowen Chen, Hryhoriy Polshyn, Yuxuan Zhang, K Watanabe, T Taniguchi, David Graf, Andrea F Young, and Cory R Dean. Tuning superconductivity in twisted bilayer graphene. *Science*, 363(6431):1059–1064, 2019.
- [49] Kyoko Nakada, Mitsutaka Fujita, Gene Dresselhaus, and Mildred S Dresselhaus. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Physical Review B*, 54(24):17954, 1996.
- [50] Anders A Johansson and Sven Stafström. Nonadiabatic simulations of polaron dynamics. *Physical Review B*, 69(23):235205, 2004.
- [51] Geraldo Magela e Silva. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 61(16):10777, 2000.
- [52] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [53] Tatiana Astakhova and George Vinogradov. New aspects of polaron dynamics in electric field. *The European Physical Journal B*, 92(11):1–9, 2019.

-
- [54] Simone Pisana, Michele Lazzeri, Cinzia Casiraghi, Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Andrea C Ferrari, and Francesco Mauri. Breakdown of the adiabatic born–oppenheimer approximation in graphene. *Nature materials*, 6(3):198–201, 2007.
- [55] Eric J Meier, Fangzhao Alex An, and Bryce Gadway. Observation of the topological soliton state in the su–schrieffer–heeger model. *Nature communications*, 7(1):1–6, 2016.
- [56] Ruixuan Meng, Yuan Li, Chong Li, Kun Gao, Sun Yin, and Luxia Wang. Exciton transport in π -conjugated polymers with conjugation defects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(36):24971–24978, 2017.
- [57] Maurício Bellissimo Falleiros and Geraldo Magela e Silva. Same charge polaron and bipolaron scattering on conducting polymers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 123(7):1319–1327, 2019.
- [58] JR Williams, Tony Low, MS Lundstrom, and CM Marcus. Gate-controlled guiding of electrons in graphene. *Nature nanotechnology*, 6(4):222–225, 2011.
- [59] Valeri N Kotov, Bruno Uchoa, Vitor M Pereira, F Guinea, and AH Castro Neto. Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives. *Reviews of modern physics*, 84(3):1067, 2012.
- [60] Wiliam F da Cunha, Paulo H Acioli, Pedro H de Oliveira Neto, Ricardo Gargano, and Geraldo M e Silva. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):4893–4900, 2016.

-
- [61] Samuele Giannini, Orestis George Ziogos, Antoine Carof, Matthew Ellis, and Jochen Blumberger. Flickering polarons extending over ten nanometres mediate charge transport in high-mobility organic crystals. *Advanced Theory and Simulations*, 3(9):2000093, 2020.
- [62] Gesiel Gomes Silva, Luiz Antonio Ribeiro Junior, Marcelo Lopes Pereira Junior, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, Rafael Timóteo de Sousa Júnior, et al. Bipolaron dynamics in graphene nanoribbons. *Scientific reports*, 9(1):1–8, 2019.
- [63] Kai-Tak Lam and Gengchiao Liang. An ab initio study on energy gap of bilayer graphene nanoribbons with armchair edges. *Applied Physics Letters*, 92(22):223106, 2008.
- [64] PM Grant and IP Batra. Band structure of polyacetylene,(ch) x. *Solid state communications*, 29(3):225–229, 1979.
- [65] Lionel Salem. The molecular orbital theory of conjugated systems. (*No Title*), 1966.