



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

GESIEL GOMES SILVA

**Dinâmica de Pólarons e Bipólarons em
Nanofitas de Grafeno**

Prof. Dr. , Antônio Luciano Almeida
Fonseca
Orientador

Prof. Dr. , Luiz Antonio Ribeiro Junior
Co-orientador

Brasília, Julho de 2018

Agradecimentos

Àquele que acredito ser o arquiteto do universo, início e fim de todas as coisas.

Aos meus pais Lázaro e Ione que sempre incentivaram eu e meus irmãos Franciele e Misael a estudar e não sucumbir diante às nossas dificuldades e limitações. Aos meus irmãos que compartilharam os primeiros passos da longa jornada até então.

À minha esposa Thabita pelo carinho, pela compreensão e incentivo, presentes desde a graduação. Por me fazer acreditar mais em mim e aceitar trilhar o mesmo caminho, mesmo quando haviam mais dúvidas do que certezas.

Ao meu filho Benjamim, cuja chegada trouxe mais sentido a minha vida e também me faz contribuir, mesmo que minimamente, para que ele possa viver em um mundo melhor.

À minha sogra e meu sogro, meus cunhados e cunhadas, tios e primas e demais familiares que de alguma forma contribuíram em minha formação. O apoio e crédito a mim destinados foram importantes para que eu não deixasse de perseguir os meus objetivos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Antônio Luciano de Almeida Fonseca que me aceitou como orientando ainda no mestrado. Agradeço a confiança, a compreensão e a disposição em ajudar, colocando seu prestígio conquistado ao longo dos anos de vida acadêmica à serviço de seus orientandos e colegas de academia.

Ao meu coorientador Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Junior pela amizade e compreensão, por entender as minhas limitações e se dispor a ajudar e compartilhar seus conhecimentos, mesmo quando minhas dificuldades eram triviais.

Aos demais professores do Instituto de Física da UnB, em especial ao Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva e ao Prof. Dr. William Ferreira da Cunha.

Aos amigos e colegas de pós-graduação, pelas discussões, trocas de conhecimentos, auxílios e também os bons papos durante os almoços e momentos de descontração. Em especial a Nádia, Queila, Thiago, Neto, Mônica e Andriele. Valeu demais!

Aos amigos e colegas do Instituto Federal de Goiás - Campus Luziânia, principalmente os professores Agenor, Sílvio e Ulisses pelas caronas regadas com boas estórias e histórias.

Por fim, aos demais amigos e colegas que em algum momento contribuíram para o meu sucesso.

RESUMO

Este trabalho se destinou a estudar propriedades eletrônicas e de transporte de carga em nanofitas de grafeno do tipo *armchair* (AGNR, do inglês *armchair graphene nanoribbons*). O modelo utilizado se baseia na aproximação *tight-binding* bidimensional, incluindo efeitos de relaxação da rede. Em relação a dinâmica do sistema, a rede é tratada classicamente através das equações de Euler-Lagrange enquanto a parte eletrônica é regida pela equação de Schrödinger dependente do tempo. A influência da densidade de pólarons sobre os mecanismos de transporte em AGNRs semicondutoras foi investigada. Os resultados obtidos mostraram o impacto da densidade de pólarons na estabilidade e na velocidade média destas quasipartículas, inclusive com uma transição de fase, uma vez que para densidades menores a estabilidade é prejudicada enquanto que para densidades altas a estabilidade das quasipartículas é favorecida. Foi investigada também a influência do acoplamento Spin-Órbita na distribuição de carga para diferentes larguras de AGNRs, bem como na dinâmica de pólarons nesses sistemas. Os resultados mostraram uma alteração na localização de carga em AGNRs semicondutoras. A natureza desta modificação está associada à largura da nanofita e a qual família ela pertence. Em relação a dinâmica, as modificações promovidas pela inclusão do acoplamento SO são preservadas durante todo o intervalo de tempo considerado nas simulações. Foi feito ainda um estudo da dinâmica de um bipólaron em AGNRs, inclusive investigando qual intensidade mínima do campo para que o bipólaron adquirisse mobilidade no sistema considerado. Os resultados obtidos mostraram que o bipólaron é uma quasipartícula mais estável nas nanofitas de grafeno em comparação com o pólon. Por fim, foi investigada a interação entre duas quasipartículas diferentes, um pólon e um bipólaron, em uma mesma nanofita. Após a interação, os resultados mostraram que o comportamento da estabilidade e da mobilidade destas quasipartículas no sistema estão diretamente vinculadas à largura da nanofita.

Palavras chaves: nanofitas de grafeno, spin-órbita, densidade de pólarons, pólarons, bipólarons, dinâmica de pólarons, dinâmica de bipólarons.

ABSTRACT

The studies done in this work intended to study electronic properties and the charge transport in armchair graphene nanoribbons (AGNR). The model used is based in two dimensional tight-binding approximation with relaxation lattice effects. Relative to the system dynamics, the lattice is treated trough of the Euler-Lagrange equations and the electronic part is governed by time dependent Schrödinger equation. The influence of the polarons density over transport mechanism in semiconductors AGNRs was investigated. The results showed the impact of the polarons density on the stability and in the average velocity of these quasiparticles, including with a faze transition, once to small densities the stability is prejudicated while for the greater densities the quasiparticle stability is favored. It was as also investigated the influence of Spin-Orbit (SO) coupling on the charge distribution to different widths of AGNRs, as well in the polarons dynamics in these systems. The results showed changes in the charge localization in semiconductors AGNRs. The nature of these changes is associated to nanoribbon width and to their family. In relation to dynamic, the changes promoted by SO coupling inclusion are preserved during all time interval considerate on the simulations. It was investigated further the bipolaron dynamic in AGNRs, including the minimal electric field intensity to the bipolaron would acquire mobility in the systems considered. The results showed that bipolaron is a quasiparticle more stable in graphene nanoribbons than polaron. Finally, it was investigated the interaction between two different quasiparticles, a polaron and a bipolaron, in the same nanoribbon. The results showed that the stability and mobility of these quasiparticles after interaction is related to the nanoribbon width.

Key words: graphene nanoribbons, spin-Orbit, polarons density, polarons, bipolarons, polaron dynamics, bipolaron dynamics.

Lista de Figuras

Figura 1.1: representação dos orbitais tipo s e p.	3
Figura 1.2: Representação dos orbitais híbridos (sp^2) no plano xy e orbital puro na direção z.	3
Figura 1.3: Distribuição eletrônica para o átomo de carbono: (a) estado fundamental; (b) estado excitado; (c) hibridização sp ; (d) hibridização sp^2 ; (e) hibridização sp^3	5
Figura 1.4: (a) Representação da sobreposição dos orbitais e formação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono vizinhos. (b) 1,3 butadieno como representante de ligação conjugada e do fenômeno da delocalização de carga.	6
Figura 1.5: Representação dos orbitais p e da delocalização da carga no anel benzeno.	7
Figura 1.6: Grafeno e outros alótropos que tem o grafeno como unidade fundamental. Da esquerda para direita: fulereno, nanotubo de carbono e grafita [41].	8
Figura 1.7: (a) Estrutura hexagonal do grafeno com as sub-redes A e B. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da célula unitária e $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ são os vetores dos três primeiros vizinhos no espaço real. (b) Zona de Brillouin correspondente [41].	9

Figura 1.8: Estrutura de bandas do grafeno para $t = 2.7eV$ e $t' = 0.2t$. Em destaque, ampliação da região onde a estrutura de bandas converge para um dos pontos de Dirac [41].	11
Figura 1.9: (a) Representação esquemática da obtenção de AGNR e ZGNR a partir de uma folha de grafeno [16]. (b) AGNR e (c) ZGNR construídas a partir de um programa desenvolvido em <i>python</i> por membros do nosso grupo.	12
Figura 1.10: (a) Representação esquemática das AGNRs das famílias $3p$, $3p+1$ e $3p+2$	13
Figura 1.11: Diferentes técnicas de obtenção do grafeno a partir dos nanotubos de carbono [17].	15
Figura 1.12: (a) Painel <i>touch</i> à base de grafeno/PET. A imagem mostra a flexibilidade do material. (b) Tela com o painel <i>touch screen</i> à base de grafeno, conectado a um computador através de um software de controle [17].	18
Figura 1.13: (a) Representação de um transistor obtido a partir de nanofitas de grafeno. Representação da secção transversal do dispositivo [17, 32].	18
Figura 1.14: (a) Um chip com múltiplos eletrodos conectados a nanofitas de grafeno suspensas obtidas através de litografia por TEM. (b) Dispositivo FET obtido através de um padrão de litografia por feixe de elétrons. (c) FET desenvolvido a partir de um arranjo com 50 nanofitas de grafeno, obtidas a partir de um catalisador como molde. (d) Imagem óptica de um arranjo de transistores de nanofitas de grafeno em paredes laterais de SiC.	19

Figura 1.15: Tamanho do gap para AGNRs das três famílias em função da largura da nanofita: (a) <i>tight-binding</i> e (b) cálculos de primeiros princípios [59]. (c) Tamanho do <i>gap</i> para as três famílias de AGNRs em relação aos diferentes valores da constante de acoplamento elétron-fônon [49].	21
Figura 2.1: Representação do trans-poliacetileno mostrando a coordenada de dimerização u_n para dois estados fundamentais degenerados: (a) fase A e (b) fase B [62].	25
Figura 2.2: Integral de hopping para os primeiros vizinhos em função do deslocamento relativo dos sítios [62].	25
Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura do grafeno com um sítio i e seus primeiros vizinhos. As ligações estão representadas em cores diferentes de acordo com a orientação: vermelha (z), preta (y) e azul (w).	27
Figura 2.4: Representação esquemática do corte de uma AGNR mostrando as duas subredes, destacadas em azul e preto na figura.	32
Figura 2.5: Representação esquemática do corte de uma AGNR com os sítios numerados.	34
Figura 2.6: Estrutura de bandas de uma cadeia de polímero com um pólaron: (a) positivo e (b) negativo, diferenciados pela ocupação dos níveis de energia no interior do gap.	37
Figura 2.7: Estrutura de bandas de uma cadeia de polímero com um bipólaron: (a) positivo e (b) negativo, diferenciados pela ocupação dos níveis de energia no interior do gap.	37
Figura 3.1: Distribuição de carga em uma nanofitas $4xm$, com $m = 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 com a expectativa de observar a presença de um pólaron em cada um dos sistemas.	39

Figura 3.2: Distribuição de carga em uma nanofitas $4xm$, com $m = 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 com a expectativa de observar a presença de dois pólarons em cada um dos sistemas.	40
Figura 3.3: AGNR $3x300$ com dois pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	42
Figura 3.4: AGNR $3x300$ com quatro pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	43
Figura 3.5: AGNR $3x300$ com seis pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	44
Figura 3.6: AGNR $3x300$ com oito pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	45
Figura 3.7: AGNR $3x300$ com dez pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	46
Figura 3.8: AGNR $4x300$ com dois pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	47
Figura 3.9: AGNR $4x300$ com quatro pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	48
Figura 3.10: AGNR $4x300$ com seis pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	49
Figura 3.11: AGNR $4x300$ com oito pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	50
Figura 3.12: AGNR $4x300$ com dez pólarons e intensidade de campo (a) $0,60$ mV/Å, (b) $1,2$ mV/Å, (c) $1,8$ mV/Åe (d) $2,4$ mV/Å.	51
Figura 3.13: Densidade de ocupação de pólarons em função do número de sítios	53
Figura 3.14: Velocidade média do polaron em função do número de quasipartículas para a AGNR $3x300$. Foram consideradas diferentes intensidades de campo.	54

Figura 3.15: Velocidade média do pólaron em função do número de quasipartículas para a AGNR 4x300. Foram consideradas diferentes intensidades de campo.	55
Figura 4.1: Distribuição de carga em uma AGNR 5x200: (a) sem e (b) com acoplamento SO. (c) resultado experimental reproduzido da referência [72] e (d) resultado experimental e de cálculos DFT reproduzido da referência [20].	59
Figura 4.2: Distribuição de carga em uma AGNR 3x200: (a) sem e (b) com acoplamento SO.	61
Figura 4.3: Distribuição de carga em uma AGNR 7x200: (a) sem e (b) com acoplamento SO.	62
Figura 4.4: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 3x200 sem acoplamento SO.	63
Figura 4.5: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 3x200 com acoplamento SO.	64
Figura 4.6: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 7x200 sem acoplamento SO.	65
Figura 4.7: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 7x200 com acoplamento SO.	66
Figura 4.8: Comparação entre <i>gaps</i> de energia HOMO-LUMO para todos os casos considerados neste capítulo, onde (b), (d) e (f) se referem aos casos com acoplamento SO.	67
Figura 5.1: Distribuição de carga em uma AGNR 4x200: (a) com um pólaron e (b) com um bipólaron no sistema.	69
Figura 5.2: Parâmetro de Ordem do comprimento de ligação em uma AGNR 4x200: (a) com um pólaron e (b) com um bipólaron no sistema.	70

Figura 5.3: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 3x200.	71
Figura 5.4: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 4x200.	72
Figura 5.5: Evolução temporal da distorção na rede relativa a presença de um bipólaron em uma AGNR 4x200.	73
Figura 5.6: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 7x200.	74
Figura 5.7: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 9x200.	75
Figura 5.8: Distribuição de carga para as AGNRs (a) 7x200 e (b) 9x200 com um bipólaron.	76
Figura 5.9: Velocidade média do bipólaron em função da intensidade do campo elétrico em uma AGNR 4x200.	77
Figura 5.10: Dinâmica de carga na AGNR 3x200 com um pólaron e um bipólaron.	78
Figura 5.11: Dinâmica de carga na AGNR 4x200 com um pólaron e um bipólaron.	79
Figura 5.12: Dinâmica de carga na AGNR 7x200 com um pólaron e um bipólaron.	80
Figura 5.13: Dinâmica de carga na AGNR 9x200 com um pólaron e um bipólaron.	81
Figura 5.14: Velocidade média em função do campo elétrico para um pólaron e um bipólaron em uma AGNR 4x200.	82
Figura A.1: Definição dos parâmetros do sistema no programa hipergr.f90. . .	97
Figura A.2: Imagem das linhas de código do programa hipergr.f90 mostrando que a parte relativa a dinâmica está desativada.	98
Figura A.3: Imagem de parte do programa onde são definidos os critérios para a construção dos gráficos.	99

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Figuras	v
1 Introdução	1
1.1 Grafeno: uma breve história	3
1.2 Propriedades eletrônicas do grafeno	8
1.3 Nanofitas de Grafeno	11
1.4 Técnicas de Obtenção do Grafeno e das Nanofitas de Grafeno	13
1.5 Algumas Aplicações do Grafeno e das Nanofitas de Grafeno	16
1.6 Estado da Arte	19
2 Modelo	23
2.1 Modelo SSH	24
2.2 Inclusão do Campo Elétrico	26
2.3 Grafeno	27

2.3.1	Caso Estacionário	28
2.3.2	Dinâmica	31
2.4	Portadores de Carga	35
3	Mais de um pólaron em uma AGNR	38
3.1	Tamanho mínimo da AGNR	39
3.2	Dinâmica de Carga	41
3.3	Velocidade Média	53
4	Acoplamento Spin-Órbita	57
4.1	Inclusão do acoplamento SO no modelo	57
4.2	Distribuição de carga nas AGNRs	58
4.3	Dinâmica de carga nas AGNRs	62
4.4	<i>Gap</i> de energia	67
5	Bipólaron em Nanofitas de Grafeno Armchair	68
5.1	Distribuição de Carga	69
5.2	Dinâmica de carga nas nanofitas de grafeno com um bipólaron	71
5.3	Velocidade média e a intensidade do campo elétrico	76
5.4	Pólaron e bipólaron	77
6	Conclusões e Perspectivas	83
	Referências	87
A	Detalhes Sobre a Montagem das Simulações	95

Capítulo 1

Introdução

Desde que o grafeno foi obtido por Geim e Novoselov [42] as pesquisas envolvendo este material bidimensional cresceram de forma vertiginosa, o que levou a descoberta de uma série de propriedades particulares, tais como: excelente condutor elétrico, excelente condutor de calor, transparência à luz visível, grande resistência à ruptura mecânica e flexibilidade. Obviamente, estas propriedades fizeram com que o grafeno passasse a ser cogitado no desenvolvimento de novas aplicações, ou substituição de tecnologias obsoletas, nas mais diversas áreas.

As nanofitas de grafeno, particularmente com bordas do tipo *armchair*, apresentam um comportamento diferente em relação a condutividade, quando comparadas ao sistema original, o grafeno. Boa parte das nanofitas com esta configuração são semicondutoras, o que as tornam interessantes ao desenvolvimento de novos nanodispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Obviamente, diversos pesquisadores do mundo todo tem se dedicado ao estudo das propriedades destes sistemas, assim como no desenvolvimento e melhoramento de técnicas de produção, a fim de que sejam obtidas em maior quantidade e qualidade.

O objetivo dos estudos desenvolvidos e apresentados nesta tese de doutorado foi o de contribuir para uma investigação mais realista dos sistemas físicos considerados, ou seja, as nanofitas de grafeno *armchair*. Geralmente, os estudos envolvendo transporte de carga nestes sistemas, simulavam a presença de um pólaron isolado.

Neste sentido, um estudo considerando mais de uma quasipartícula em uma mesma nanofita, com a intenção de investigar o impacto do aumento da densidade destas quasipartículas na dinâmica destes portadores de carga nestes sistemas, confere uma descrição mais realista. Outro estudo consistiu em incluir o acoplamento spin-órbita, a fim de verificar se haveria algum impacto na localização de carga, quando um pólaron fosse considerado nos sistemas e, em havendo alteração, como seria o comportamento em relação à dinâmica da quasipartícula.

Além do pólaron, outra quasipartícula mediadora no transporte de carga em semicondutores orgânicos é o bipólaron. Foram feitos dois estudos envolvendo esta quasipartícula. Primeiro a dinâmica de um bipólaron em nanofitas semicondutoras, com o objetivo de comparar a estabilidade desta quasipartícula com a do pólaron e também investigar qual a intensidade mínima do campo elétrico a fim de que o bipólaron adquirisse mobilidade nos sistemas considerados. Por fim, foi simulada a presença de duas quasipartículas de natureza diferentes nos sistemas, um pólaron e um bipólaron, com a intenção de verificar quais seriam os impactos da interação destas quasipartículas na dinâmica de carga através dos sistemas. Notoriamente, estes estudos também contribuem para uma descrição mais realista.

Neste primeiro capítulo é feita uma introdução, apresentado um breve resumo sobre o grafeno e as nanofitas de grafeno, passando pela estrutura deste promissor composto, suas propriedades, técnicas de obtenção e também as aplicações, principalmente as que estão relacionadas ao desenvolvimento de novos nanodispositivos eletrônicos. No capítulo 2 o modelo utilizado é apresentado, como também algumas características das quasipartículas; nos capítulos 3, 4 e 5 são apresentados e discutidos os resultados, de acordo com as propostas apresentadas nos parágrafos anteriores; finalmente, as conclusões e perspectivas são apresentadas no capítulo 6. Em anexo é apresentado ainda, de forma sucinta, o processo de construção das simulações.

1.1 Grafeno: uma breve história

O grafeno é uma folha com a espessura de um átomo e com propriedades bem particulares, que abrem incontáveis possibilidades de aplicações. Apesar de parecer recente, principalmente devido ao crescimento vertiginoso de pesquisas teóricas e experimentais nos últimos anos, o grafeno foi proposto por Wallace [65] em 1947, ao sugerir uma primeira aproximação em que a condutividade na grafita poderia ser considerada como se fosse distribuída em camadas, uma vez que a distância entre as folhas formadas por átomos de carbono que constituem a grafita são grandes (3.46 Å), quando comparadas às distâncias entre os átomos vizinhos em uma mesma folha (1.42 Å), estes átomos estão arranjados formando uma rede hexagonal bidimensional semelhante aos favos de mel (*honeycomb*). Desde então, o grafeno já passava a ser objeto de estudos teóricos e, mais adiante, simulações computacionais.

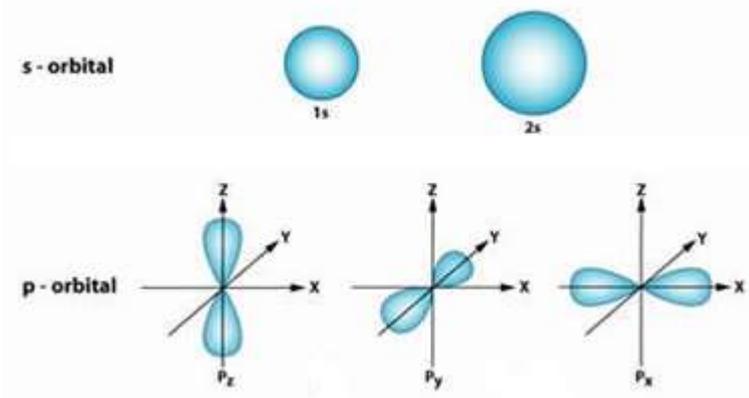


Figura 1.1: representação dos orbitais tipo s e p.

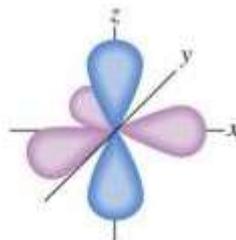


Figura 1.2: Representação dos orbitais híbridos (sp^2) no plano xy e orbital puro na direção z.

A partir da mecânica quântica, o estado de um elétron é representado pela fun-

ção de onda ψ obtida através da solução da equação de Schrödinger, com o módulo quadrado da função de onda ($|\psi|^2$) fornecendo a densidade de probabilidade de um elétron ser encontrado na vizinhança de um determinado ponto do átomo. No modelo de Bohr cada estado discreto está associado a uma energia do elétron, definido por um único número quântico (n) denominado número quântico principal. Com a mecânica quântica a descrição do estado de cada elétron do átomo foi aperfeiçoada a partir da inclusão de mais dois números quânticos: número quântico de momento angular (l) e número quântico magnético (m_l). Os números quânticos assumem valores permitidos: n é um número inteiro positivo, l é número inteiro definido entre 0 e $n - 1$, enquanto m_l é definido entre $-l$ e l . Estes três números quânticos permitem descrever as regiões onde existe uma maior probabilidade do elétron ser encontrado, definindo o conceito de orbitais atômicos. A Figura 1.1 mostra uma representação dos contornos dos orbitais atômicos dos subníveis s e p . A descrição dos elétrons nos átomos se completa com o número quântico magnético de spin (m_s), relacionada a orientação de spin de cada um dos elétrons. Dois elétrons podem ter até três números quânticos iguais, desde que possuam, necessariamente, valores diferentes para m_s .

O carbono é o átomo mais leve do grupo 14 da tabela periódica, possui seis elétrons sendo quatro de valência, o que o classifica como um elemento tetravalente. O carbono possui também a propriedade de formar cadeias, onde a ligação entre os átomos de carbonos ou deste com outros elementos são covalentes. No entanto, a distribuição eletrônica para o átomo de carbono de acordo com os princípios de *Hund* e *Pauli* é $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$ o que resultaria em dois elétrons desemparelhados, classificando o sistema como divalente. Além disso, a geometria das moléculas obtidas a partir das ligações de um átomo de carbono com outros átomos não estaria de acordo com as observações experimentais. Uma forma de obter a tetravalência seria através da excitação de um dos elétrons do orbital $2s$ para o orbital $2p$ desocupado. Mais uma vez o argumento da geometria molecular pode ser utilizado para mostrar a inviabilidade desta proposta, o metano, por exemplo, teria uma geometria não condizente com as observações experimentais. Estas evidências corroboraram com o desenvolvimento do conceito de hibridização, em que a combinação linear entre

os orbitais s e p, levaria a formação de orbitais híbridos. Em relação às ligações químicas, as observações experimentais condizem com estados representados pelos orbitais híbridos. O carbono apresenta três hibridizações sp , sp^2 e sp^3 , que estão relacionadas com as três geometrias das moléculas envolvendo este elemento químico: linear (sp), trigonal plana (sp^2) e tetraédrica sp^3 . Na Figura 1.2 vemos como ficam os orbitais na hibridização sp^2 , com o orbital puro perpendicular ao plano formado pelos orbitais híbridos. A Figura 1.3 representa a distribuição eletrônica do átomo de carbono para o estado fundamental, o estado excitado e cada uma das hibridizações possíveis. Em relação a energia, o conceito de hibridização leva a formação de orbitais com energia menor do que a energia do orbital puro de maior energia envolvido na combinação, conforme mostrado na Figura 1.3.

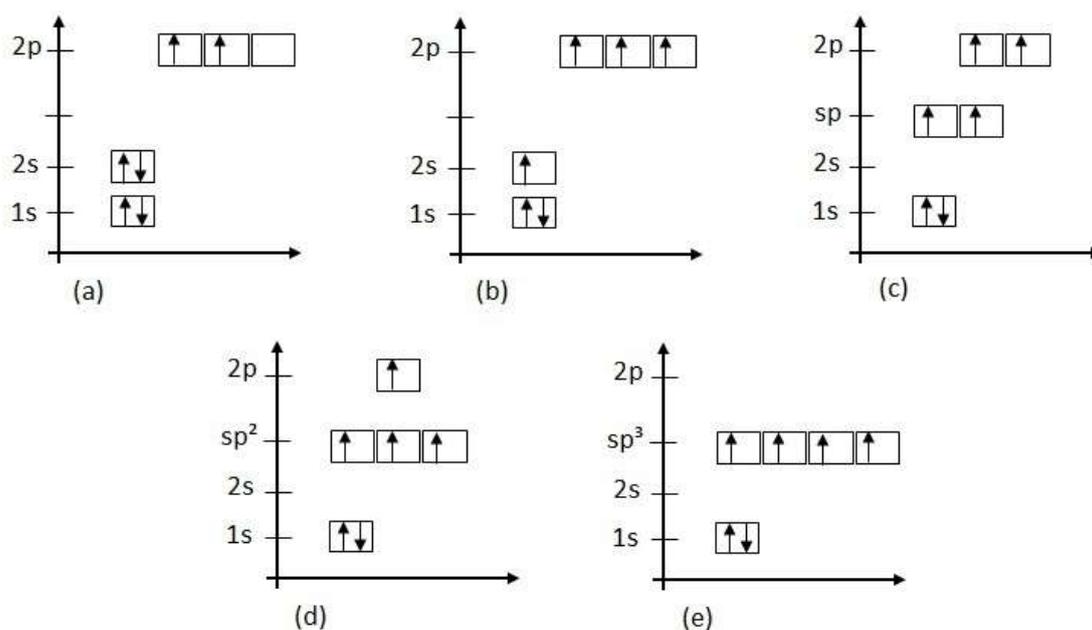


Figura 1.3: Distribuição eletrônica para o átomo de carbono: (a) estado fundamental; (b) estado excitado; (c) hibridização sp ; (d) hibridização sp^2 ; (e) hibridização sp^3 .

Em relação ao tipo de ligação, as ligações podem ser do tipo σ , quando a sobreposição dos orbitais atômicos acontece no mesmo eixo, ou do tipo π quando a sobreposição acontece entre orbitais em eixos paralelos, conforme mostrado na Figura

1.4(a). A ligação σ é mais forte quando comparada à ligação π e está diretamente vinculada às propriedades estruturais, enquanto os elétrons- π estão vinculados as propriedades eletrônicas de transporte. Uma característica importante nos semicondutores orgânicos é a alternância entre ligações simples e duplas na cadeia, ou seja, a alternância entre as ligações mais curtas e mais longas. Esta é uma característica dos sistemas conjugados, um par de elétrons envolvidos em uma ligação π tem igual probabilidade de ser encontrado em um ou outro átomo do sistema. A Figura 1.4(b) apresenta o 1,3 butadieno como exemplo de um sistema conjugado. Neste caso diremos que estes elétrons estão delocalizados, o que em um material como o grafeno é replicado por toda a rede, dando origem a um “mar” de elétrons. Portanto, os elétrons que participam deste tipo de ligação (π) são importantes para os fenômenos eletrônicos nestes materiais

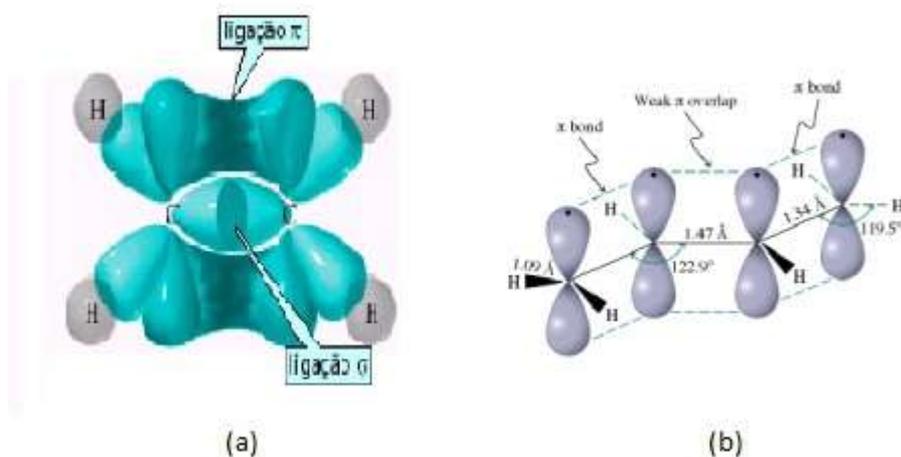


Figura 1.4: (a) Representação da sobreposição dos orbitais e formação das ligações σ e π entre dois átomos de carbono vizinhos. (b) 1,3 butadieno como representante de ligação conjugada e do fenômeno da delocalização de carga.

No caso do grafeno a hibridização presente é do tipo sp^2 , com isto tem se três orbitais híbridos, provenientes da combinação de um orbital s e de dois orbitais p (p_x e p_y), e um orbital p não hibridizado, que é comumente chamado de p_z . As superposições dos orbitais híbridos são frontais e resultam em ligações σ entre cada átomo de carbono e seus primeiros vizinhos, o que resulta na geometria trigonal plana relativa a cada átomo de carbono e implica na rede hexagonal característica

do grafeno, já que o ângulo entre estas ligações é de 120° . Além disso, a sobreposição lateral entre os orbitais puros ($2p_z$), resultam em ligações mais fracas, o que é fundamental para os fenômenos de transporte eletrônico. Podemos dizer que cada unidade estrutural que forma o grafeno é um anel benzeno, suprimidos os hidrogênios, com os orbitais híbridos no plano da molécula e os orbitais p_z perpendiculares ao plano. A Figura 1.5 mostra esquematicamente a delocalização de carga no anel benzeno. Esta delocalização é característica, uma vez que os elétrons que ocupam os orbitais p_z possuem igual probabilidade de serem encontrados em qualquer um dos carbonos do anel aromático, o que é fundamental para o transporte eletrônico no grafeno como dito anteriormente.

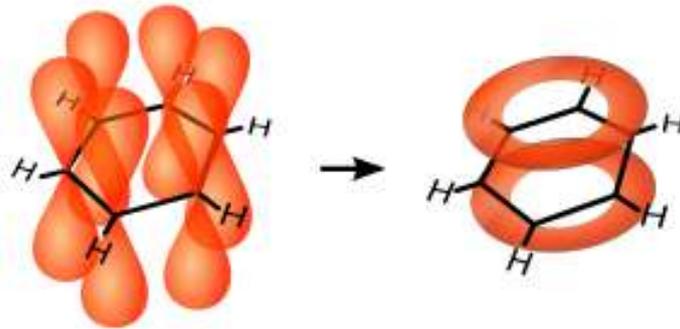


Figura 1.5: Representação dos orbitais p e da delocalização da carga no anel benzeno.

As propriedades particulares do grafeno e as inúmeras possibilidades de aplicação são responsáveis pelo grande interesse de pesquisadores do mundo todo nos últimos anos. Além disso, o grafeno pode ser entendido como a estrutura base para os demais alótropos de carbono, exceto o diamante [41]. Fullerenos podem ser entendidos como uma folha de grafeno embrulhada, são adicionados pentágonos para que se obtenha uma curvatura positiva dando origem a uma molécula com átomos de carbono esfericamente arranjados. Fisicamente os fullerenos são objetos sem dimensão e com estados de energia discretos [2]. Nanotubos de carbono são obtidos a partir do enrolamento do grafeno em uma direção, com os átomos de carbono das bordas se ligando, formando um objeto unidimensional [51]. A grafita é o alótropo tridimensional do carbono, formado pelo empilhamento de folhas de grafeno fracamente acopladas devido as forças de van der Waals. A Figura 1.6 apresenta

esquemáticamente o grafeno e os outros alótropos de carbono derivados.

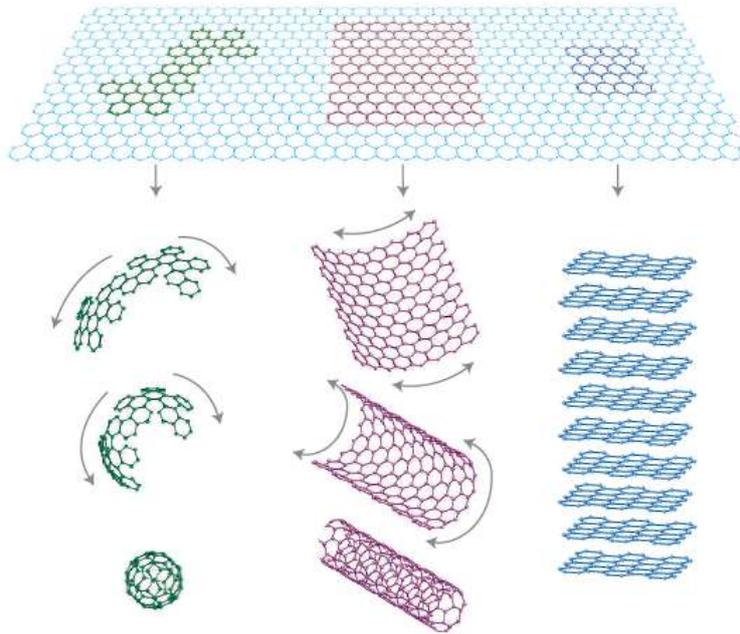


Figura 1.6: Grafeno e outros alótropos que tem o grafeno como unidade fundamental. Da esquerda para direita: fulereno, nanotubo de carbono e grafita [41].

1.2 Propriedades eletrônicas do grafeno

A primeira proposta para a estrutura de bandas do grafeno foi feita por Wallace em 1946 [65], segundo a qual o grafeno é um material com comportamento semi-metálico, ou um semiconductor de gap nulo, com uma não usual dispersão linear de excitações eletrônicas chamada de elétrons de Dirac [41], férmions sem massa que tem velocidade de Fermi aproximadamente 300 vezes menor que a velocidade da luz no vácuo. Os orbitais p_z entre átomos vizinhos participam de ligações covalentes, assim cada orbital possui um elétron extra, o que leva a formação de uma banda π semipreenchida.

O grafeno é composto por uma rede bidimensional hexagonal mas, como apresenta dois átomos subsequentes não equivalentes, a célula unitária do grafeno não é composta por um único sítio mas por dois sítios, comumente identificados como A e B. Assim, a célula unitária do grafeno no espaço real é triangular, delimitada

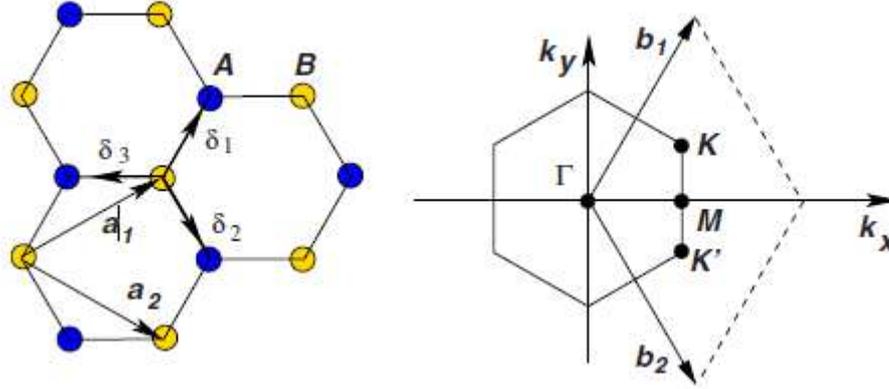


Figura 1.7: (a) Estrutura hexagonal do grafeno com as sub-redes A e B. \vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores da célula unitária e $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ são os vetores dos três primeiros vizinhos no espaço real. (b) Zona de Brillouin correspondente [41].

pelos vetores de rede \vec{a}_1 e \vec{a}_2 conforme mostrado na Figura 1.7. Os vetores de rede podem ser escritos como

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

onde $a \cong 1.42 \text{ \AA}$ é a distância entre dois átomos de carbono vizinhos. Os vetores da rede recíproca são dados por

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (1.2)$$

em que os vetores da rede real e da recíproca se relacionam por

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (1.3)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker.

A Figura 1.7(b) apresenta a Zona de Brillouin com os pontos de alta simetria Γ , M , K e K' . Os pontos K e K' são chamados de pontos de Dirac e consistem em dois pontos não equivalentes de particular importância para a física do grafeno, posi-

onados nos cantos da Zona de Brillouin. Suas posições nos espaços dos momentos são dadas por

$$\vec{K} = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad \vec{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a} \right) \quad (1.4)$$

$\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ são os vetores dos três primeiros vizinhos no espaço real. Estes vetores podem ser representados por

$$\vec{\delta}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad \vec{\delta}_3 = -a(1, 0) \quad (1.5)$$

Através do modelo *tight-binding* considerando os primeiros e os segundos vizinhos, Wallace [65, 41] obteve uma expressão analítica para a energia de bandas do grafeno

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{3 + f(\vec{k})} - t' f(\vec{k}) \quad (1.6)$$

onde t é o termo de *hopping* para os primeiros vizinhos e t' o termo de *hopping* para os segundos vizinhos, estes termos se referem a interação entre orbitais p_z de átomos vizinhos. O sinal positivo fornece a banda de condução (π^*) e o sinal negativo a banda de valência (π). $f(\vec{k})$ é dado por

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

A Figura 1.8 mostra a estrutura de bandas completa do grafeno com $t = 2.7eV$ e $t' = 0.2t$ [41]. Vemos também uma ampliação da região onde a estrutura de banda converge para um dos pontos de Dirac. Esta dispersão pode ser obtida expandindo $f(\vec{k})$ em torno de \vec{K} (ou \vec{K}') com $\vec{k} = \vec{K} + \vec{q}$ onde $|\vec{q}| \ll |\vec{K}|$,

$$E_{\pm}(\vec{q}) \cong \pm v_F(\vec{q}) + O\left[\left(\frac{q}{K}\right)^2\right] \quad (1.8)$$

onde \vec{q} é o momento relativo aos pontos de Dirac e v_F é a velocidade de Fermi, dada por $v_F = 3ta/2$ e portanto $v_F \cong 1 \times 10^6 m/s$ [65].

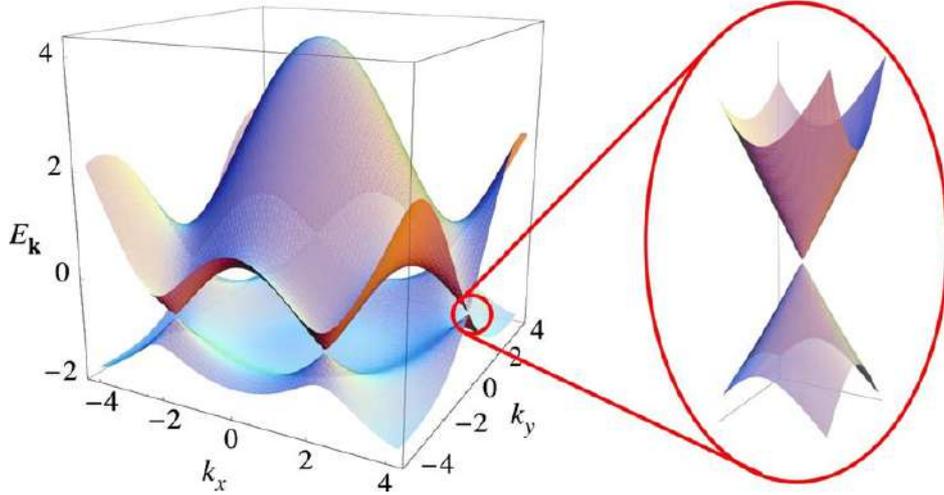


Figura 1.8: Estrutura de bandas do grafeno para $t = 2.7eV$ e $t' = 0.2t$. Em destaque, ampliação da região onde a estrutura de bandas converge para um dos pontos de Dirac [41].

1.3 Nanofitas de Grafeno

Uma das características importantes no desenvolvimento de dispositivos eletrônicos é que o material utilizado possibilite a utilização de portas lógicas, essenciais para a lógica digital. Neste sentido o grafeno apresenta um problema, pois, como dito na seção anterior, o grafeno não apresenta gap de energia. Derivadas do grafeno, as nanofitas de grafeno (*GNR – graphene nanoribbon*) são sistemas com estrutura quase unidimensional e podem ser classificadas de acordo com o tipo de borda: *armchair* (*AGNR – armchair graphene nanoribbon*)[21] ou zigue-zague (*ZGNR – zig zag graphene nanoribbon*), conforme mostrado na Figura 1.9, onde temos também a representação de uma AGNR e uma ZGNR construídas através de uma programa em *python* desenvolvido por membros do grupo que trabalha com semicondutores orgânicos no Instituto de Física da UnB. AGNRs e ZGNRs não se diferem apenas pela geometria das bordas, mas também por apresentarem propriedades eletrônicas diferentes, vinculadas ao tipo de borda. As ZGNRs não possuem gap de energia,

apresentando um comportamento predominantemente metálico. Se o acoplamento spin-órbita (SO) for considerado, as ZGNRs passam a apresentar um gap finito de energia [73]. ZGNRs apresentam estados eletrônicos localizados nas bordas, conhecidos como estados de borda, o que faz com que as ZGNRs tenham uma gama de propriedades eletrônicas interessantes, com possibilidade de um ajuste fino da estrutura eletrônica e do gap, através de dopagem ou de efeitos externos [16].

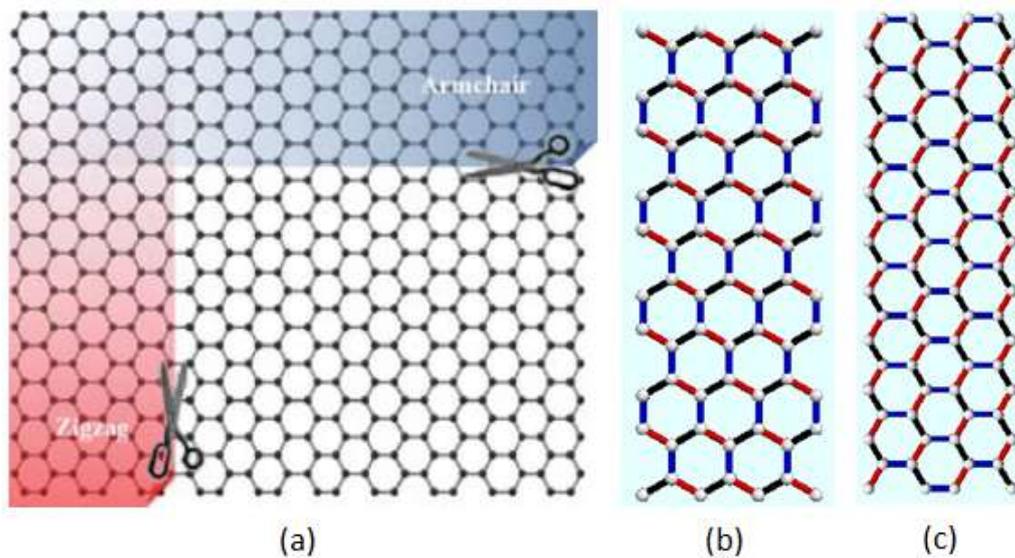


Figura 1.9: (a) Representação esquemática da obtenção de AGNR e ZGNR a partir de uma folha de grafeno [16]. (b) AGNR e (c) ZGNR construídas a partir de um programa desenvolvido em *python* por membros do nosso grupo.

As AGNRs são divididas em três famílias: $n = 3p$, $n = 3p + 1$ e $n = 3p + 2$, onde n representa o número de átomos de carbono ao longo da largura da nanofita e p um número inteiro, conforme mostrado na Figura 1.10. As nanofitas da família $3p + 2$ apresentam um comportamento metálico já que não possuem gap de energia, enquanto as nanofitas das outras duas famílias um comportamento semicondutor, dentro do formalismo da aproximação *tight-binding* que é utilizada nos nossos trabalhos [13]. As AGNRs da família $3p + 2$ apresentam também *gap* muito pequeno nas demais aproximações [16]. O *gap* diminui com o aumento da largura da nanofita, o que permite concluir que a partir de uma certa largura o comportamento será metálico, independente de que família seja a nanofita [59].

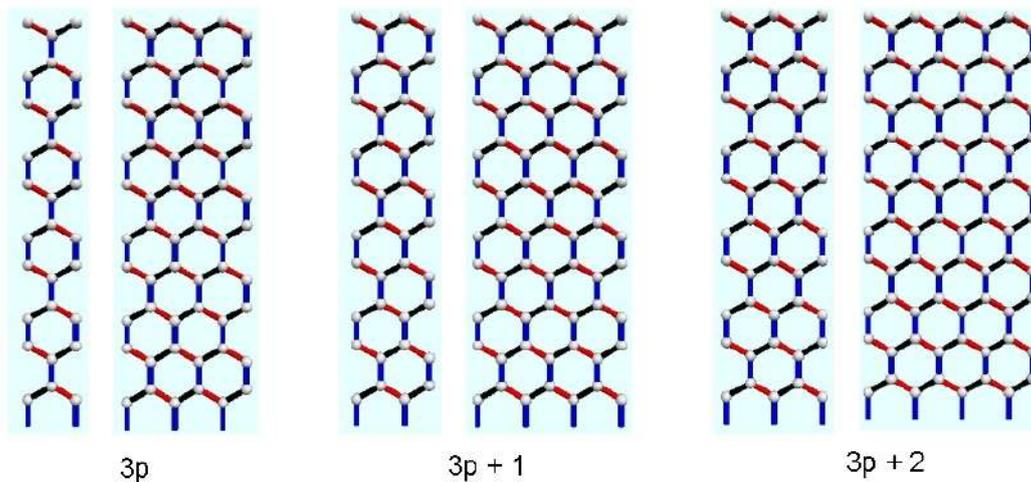


Figura 1.10: (a) Representação esquemática das AGNRs das famílias $3p$, $3p + 1$ e $3p + 2$.

1.4 Técnicas de Obtenção do Grafeno e das Nanofitas de Grafeno

Apesar de ter sido proposto em meados do século XX, parecia ser improvável até pouco mais de dez anos que este material pudesse ser obtido, ou seja, que fosse possível isolar uma única folha de átomos de carbono obtendo assim o que conhecemos como grafeno. Até que em 2004 Geim e Novoselov [42] obtiveram o grafeno utilizando um método chamado de esfoliação micromecânica, que consiste em esfoliar o grafite com uma fita adesiva e fazer a deposição em um substrato de óxido de silício. Devido a importância da descoberta os dois cientistas foram laureados com o prêmio Nobel de Física em 2010. A técnica de esfoliação é simples e prática mas não é viável para fins industriais já que com esta técnica são obtidos volumes pequenos. Uma das vertentes das pesquisas com o grafeno consiste em desenvolver novas formas de obter o grafeno para que seja viável a utilização no desenvolvimento de novas aplicações.

O desafio de produzir grafeno em larga escala ainda persiste, no entanto, alguns métodos se destacam. Um método bastante utilizado para produção de nanotubos de carbono passou a ser também muito utilizado para a produção de grafeno e nanofitas

de grafeno [17]. Este método é chamado de Deposição Química de Vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*) [48] e consiste no uso de uma mistura de ferroceno, tiofeno e etanol em um processo de pirólise aerossol. Um aerossol é gerado por um processo ultrassônico e introduzido em um tubo de quartzo localizado no interior de um sistema de dois fornos a uma temperatura de 1223K. Após trinta minutos de operação o spray ultrassônico é desligado e os fornos são resfriados até atingir a temperatura ambiente. O tubo é então retirado e em suas paredes observa-se um pó preto. A utilização deste método para obtenção de nanofitas de grafeno foi descrita por Campos-Delgado, *et al.* [9]. Diversas técnicas foram utilizadas por eles para comprovar as propriedades deste, até então, novo alótropo de carbono com promissoras aplicações.

O método de esfoliação química do grafite [76] vem sendo utilizado também para a obtenção de grafeno e nanofitas de grafeno. Li, *et al.* obtiveram grafeno e nanofitas de grafeno através de um processo de esfoliação química da grafita comercial aquecido a 1000°C por sessenta segundos, em um gás formado com argônio e 3% de hidrogênio [68]. O resultado desta esfoliação da grafita é dispersado em uma solução polimérica de dicloroetano com PmPv (poli(m-fenilenovinileno-co-2,5-dioxtilóxi-p-fenilenovinileno)) e através de um processo ultrassônico é formada uma suspensão homogênea na solução. Este material foi depositado por eles em um substrato e, utilizando um microscópio de força atômica (AFM), observaram grandes quantidade de nanofitas de grafeno com diferentes larguras variando desde menores do que dez nanômetros até cinquenta nanômetros. Yang, *et al.* [69] desenvolveram uma nova técnica de obtenção de nanofitas com largura entre 8 e 12 nanômetros, acoplando tetra e hexa-fenilbenzenos através das reações de Suzuki-Miyaura.

Existem também algumas técnicas de obtenção de nanofitas de grafeno a partir de nanotubos de grafeno com múltiplas camadas (MWNTs) [17]. A Figura 1.11 mostra esquematicamente os métodos de obtenção das nanofitas de grafeno a partir dos nanotubos. O primeiro método, obtido em 2009, consistiu em uma intercalação de lítio entre as camadas do nanotubo, seguida de uma esfoliação térmica. Castro-Marquez [10] obtiveram como resultado um material com 60% de nanofitas e no restante nanotubos defeituosos e flocos de grafeno (Figura 1.11a). Os membros do

grupo James Tour [29] reportaram um método a partir da oxidação dos MWNTs que permitiu obter nanofitas à partir dos nanotubos com grande eficiência, em que quase 100% do material obtido é composto por nanofitas de grafeno. As nanofitas obtidas passaram por um processo de redução utilizando hidrazina para que os grupos funcionais de oxigênio fossem removidos restaurando a boa condutividade elétrica característica do grafeno (Figura 1.11c).

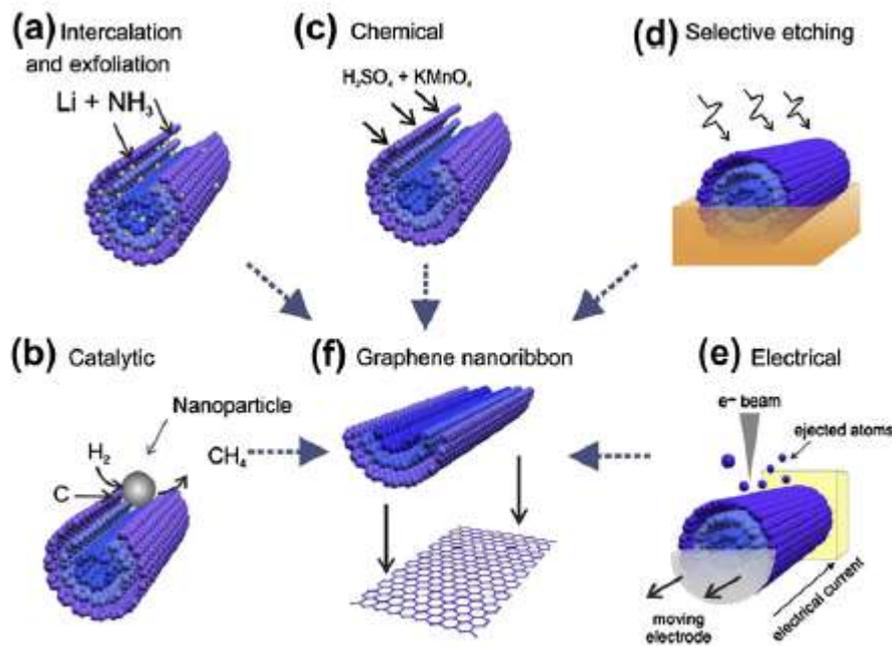


Figura 1.11: Diferentes técnicas de obtenção do grafeno a partir dos nanotubos de carbono [17].

Outra técnica para obter as nanofitas, a partir dos nanotubos, atrai atenção por sua simplicidade quando comparada a outros métodos químicos, apesar de apresentar uma baixa eficiência com aproximadamente 5% de nanofitas no material obtido. O método consiste em utilizar nanopartículas de níquel e cobre como catalisadores do processo de dissociação dos átomos de carbono, estas nanopartículas agiriam como se fossem nanotesouras, cortando as camadas dos nanotubos [63] (Figura 1.11b). Uma técnica alternativa consiste em aplicar uma corrente elétrica através do comprimento do nanotubo utilizando um microscópio eletrônico de transmissão (TEM) [26], contudo não é uma técnica muito eficiente (Figura 1.11e).

O grupo de Dai desenvolveu um outro método físico-químico em 2009 [22]. Utilizando uma técnica de gravação com Ar-plasma para obter nanofitas estreitas de grafeno a partir de nanotubos. O método consiste inicialmente em depositar os MWNTs em um substrato de silício e cobrir o material com filme de polimetilmetacrilato (PMMA). O filme formado então pelo polímero e pelos nanotubos é retirado do substrato e exposto ao plasma. A parte do tubo que está embebida no polímero se mantém intacta, ao se lavar o polímero as nanofitas são obtidas (Figura 1.11d). Este método é mais trabalhoso e a eficiência é baixa, já que a quantidade de nanofitas obtidas corresponde a cerca de 20% dos MWNTs, a vantagem é que as nanofitas obtidas apresentam um alto grau de cristalinidade.

1.5 Algumas Aplicações do Grafeno e das Nanofitas de Grafeno

O grafeno apresenta propriedades que fazem com que as possibilidades de aplicação sejam inúmeras. É um material ultrarresistente, durável e impermeável. Apresenta alta mobilidade dos portadores de carga em temperatura ambiente [65], transporte balístico [15] e aproximadamente 98% de transparência à luz visível [40, 39], características que fazem do grafeno um material ideal para aplicações em eletrônicos e optoeletrônicos. Estas características fazem com que o grafeno, ou seus derivados, possam ser utilizados para o desenvolvimento de dispositivos muito mais eficientes, tais como: transistores, substituir o óxido de estanho irídio (ITO) como condutores transparentes para monitores de tela plana, telas sensíveis ao toque, OLEDs e células solares orgânicas que necessitam de materiais com baixa resistência e alto grau de transparência [17]. Grafeno tem mostrado um grande potencial para criar dispositivos fotovoltaicos devido à alta transmitância óptica, condutividade elétrica e área superficial. Os filmes de grafeno servem não apenas como eletrodos transparentes, mas também como camada ativa para separação elétron-buraco e mobilidade de buracos [19]. Microfolhas de grafeno foram dispersadas em polímeros conjugados para facilitar dissociação de éxcitons e o transporte de carga [37]. Filmes finos em solução foram utilizados como eletrodos transparentes em células solares orgânicas

[67] e células solares sensibilizadas por corantes [66]. Contudo, não houve um ganho na eficiência em comparação com os eletrodos convencionais de ITO e FTO (*fluorine tin oxide*). Blake *et al.* [4] fabricaram um display de cristal líquido (LCD) utilizando uma folha de grafeno como condutor transparente. Eles verificaram que a absorção de luz visível foi de 2% da intensidade incidente o que é baixo quando comparado ao ITO com taxas de absorção entre 15 e 18%. Esta característica coloca o grafeno como um excelente material para aplicações utilizando eletrodos transparentes. Além das propriedades eletrônicas particulares, o grafeno apresenta propriedades mecânicas de grande interesse, como resistência e flexibilidade, o que viabiliza a produção de eletrodos flexíveis promissores para o desenvolvimento de novos dispositivos [17]. Kim *et al.* [27] produziram filmes de grafeno em um substrato de polietileno tereftalato (PET) revestido com dimetil polissiloxano (PDMS) eles conseguiram uma transparência de 80% e também boas propriedades elétricas com o filme de grafeno, além das excelentes propriedades mecânicas quando utilizado na construção de eletrodos flexíveis e esticáveis. Bae *et al.* [3] demonstraram a produção em larga escala de filmes de grafeno com 72,6 cm utilizando CVD depositado em um substrato de cobre flexível. O filme é transferido para um substrato de PET. Registraram também uma resistência elétrica pequena e uma transmitância óptica de 97,4% para o filme obtido. Demonstraram também a incorporação de eletrodos de grafeno em dispositivo *touch screen* (Figura 1.12) totalmente funcional e resistente a altas tensões, mostrando ser o grafeno uma alternativa vantajosa aos eletrodos tradicionais, como os de ITO por exemplo. O percentual de transparência, condutividade elétrica e propriedades mecânicas dos filmes de grafeno dependem fortemente de qual processo é utilizado na síntese do material bruto de grafeno [17].

Outra possibilidade de aplicação importante do grafeno é no desenvolvimento de transistores operando em altas frequências, resultando em dispositivos eletrônicos ultrarrápidos. Transistores de efeito de campo (FET – *Field-Effect Transistors*), operando em altas frequências, construídos a partir de GNRs foram obtidos por Ly *et al.* em 2009 [35], logo em seguida, transistores operando em 100 GHz foram demonstrados em 2010 [34] e alguns meses mais tarde foram reportados por Liao *et al.* [33] transistores operando em 300 GHz, o dobro da frequência máxima obtida

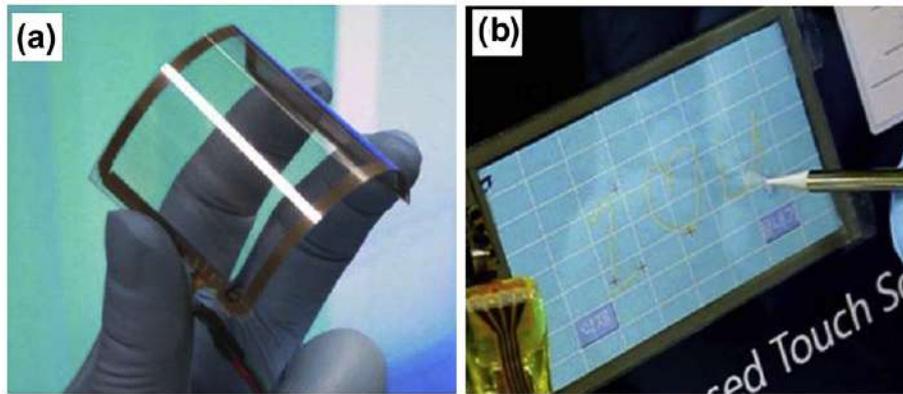


Figura 1.12: (a) Painel *touch* à base de grafeno/PET. A imagem mostra a flexibilidade do material. (b) Tela com o painel *touch screen* à base de grafeno, conectado a um computador através de um software de controle [17].

com os FETs à base de silício, algo que demonstra o alto potencial do grafeno para aplicações eletrônicas. A Figura 1.13 mostra esquematicamente o dispositivo desenvolvido por eles. Foram obtidos também transistores de alta performance utilizando GNRs, o que é interessante para a tecnologia de semicondutores, já que alguns tipos destas nanoestruturas de grafeno apresentam *gap* característico [32].

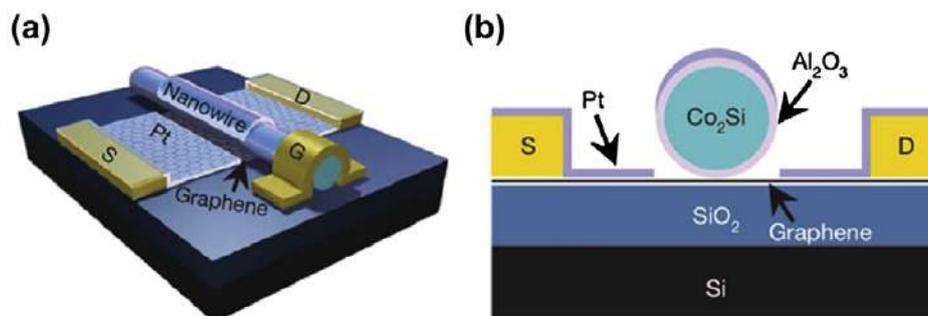


Figura 1.13: (a) Representação de um transistor obtido a partir de nanofitas de grafeno. Representação da secção transversal do dispositivo [17, 32].

As GNRs se apresentam também como potenciais interconectores em circuitos integrados (*VLSI – Very Large Scale Integration*), em substituição aos interconectores de cobre [52]. A Figura 1.14 mostram algumas aplicações das GNRs em dispositivos eletrônicos. Figura 1.14(a) apresenta nanofitas de grafeno suspensas, conectadas por vários eletrodos para medir as propriedades eletrônicas. Foram utilizadas nanofitas de diferentes larguras para modificar as propriedades eletrônicas. A Figura 1.14(b)

mostra um FET obtido com nanofitas de diferentes larguras. As nanofitas estão conectadas por eletrodos de chumbo. Figura 1.14(c) mostra um FET construído a partir de um arranjo de 50 nanofitas de grafeno com 4 eletrodos conectados a cada nanofita. Na Figura 1.14(d) um arranjo com transistores à base de GNRs em paredes laterais de SiC. A densidade é de até 40 mil dispositivos por cm^2 [11].

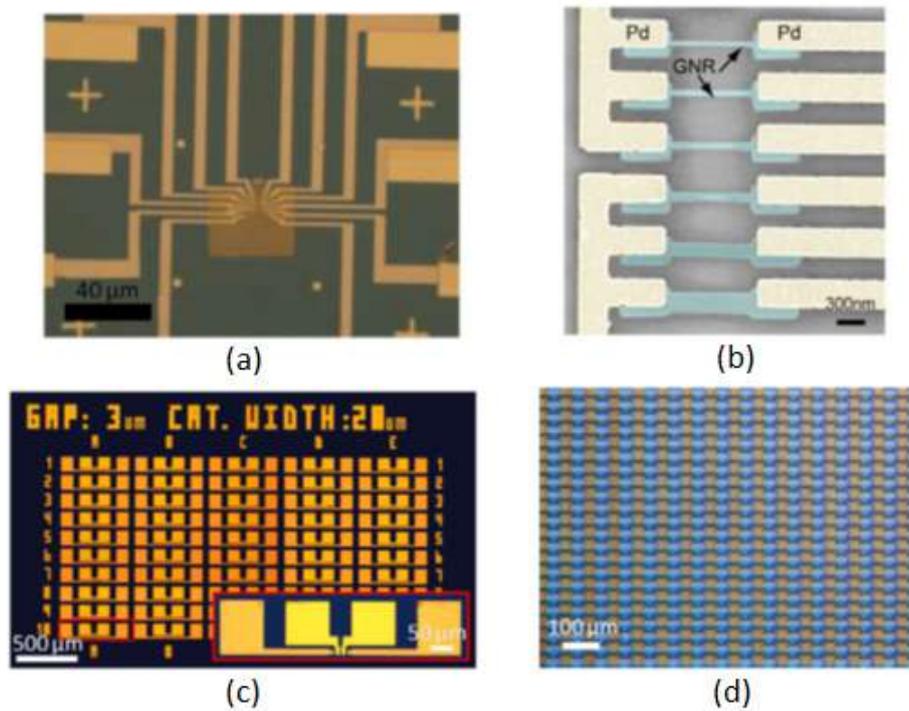


Figura 1.14: (a) Um chip com múltiplos eletrodos conectados a nanofitas de grafeno suspensas obtidas através de litografia por TEM. (b) Dispositivo FET obtido através de um padrão de litografia por feixe de elétrons. (c) FET desenvolvido a partir de um arranjo com 50 nanofitas de grafeno, obtidas a partir de um catalisador como molde. (d) Imagem óptica de um arranjo de transistores de nanofitas de grafeno em paredes laterais de SiC.

1.6 Estado da Arte

No próximo capítulo o modelo utilizado será descrito. O modelo foi desenvolvido dentro da aproximação *tight-binding*, ou seja, são considerados apenas os vizinhos próximos a um determinado sítio. Nesta seção são brevemente apresentados alguns

trabalhos onde a aproximação *tight-binding* é utilizada, não necessariamente com o mesmo modelo utilizado nos resultados que serão posteriormente apresentados nesta tese.

Son [59] e seus colaboradores investigaram a presença de um gap de energia em nanofitas de grafeno com bordas armchair (AGNR) e também com bordas zigzag (ZGNR), utilizando a aproximação *tight-binding*. Em relação às AGNRs verificaram que as nanofitas das famílias $3p$ e $3p + 1$ possuem um gap de energia e, portanto, apresentam um comportamento semicondutor. Enquanto as nanofitas da família $3p + 2$ apresentam um comportamento metálico. Outra constatação importante foi a de que o tamanho do gap depende da largura da nanofita conforme mostrado na Figura 1.15(a), onde inclusive os autores fizeram a comparação dos resultados utilizando a aproximação *tight-binding* e cálculos de primeiros princípios, mostrando que estão em conformidade. A existência de um *gap* de energia em AGNRs está vinculada ao confinamento quântico e é sensível aos efeitos de borda. Ainda no mesmo trabalho mostraram que, quando os graus de liberdade em relação ao spin são considerados, as ZGNRs também apresentam um gap de energia que decresce com o aumento da largura da nanofita. No caso das ZGNRs o *gap* de energia se deve a presença de estados de spin opostos em cada uma das bordas, ocupando subredes diferentes. A Figura 1.15 mostra esta relação entre o gap de energia e a largura da nanofita para aproximação *tight-binding* (a) e também para um cálculo de primeiros princípios (b) [59]. Na Figura 1.15(c) vemos a relação entre o tamanho do *gap* e o valor da constante de acoplamento elétron-fônon (α) para as três famílias de AGNR. Neste caso o formalismo também é construído utilizando a aproximação *tight-binding* [49].

Gunlycke e White [18], utilizando a aproximação *tight-binding*, mostraram que mesmo as AGNRs que não possuem *gap* de energia ($3p + 2$) passam a apresentar um *gap* quando efeitos de distorções da rede estão presentes, afetando os comprimentos das ligações, ou quando interações C-C com os terceiros vizinhos são consideradas. Os resultados obtidos estão de acordo com os obtidos através dos cálculos de primeiros princípios. Estimaram também a constante de acoplamento elétron-fônon para o grafeno, obtendo $\alpha = 40 \text{ eV/nm}$ valor um pouco menor do que o experimen-

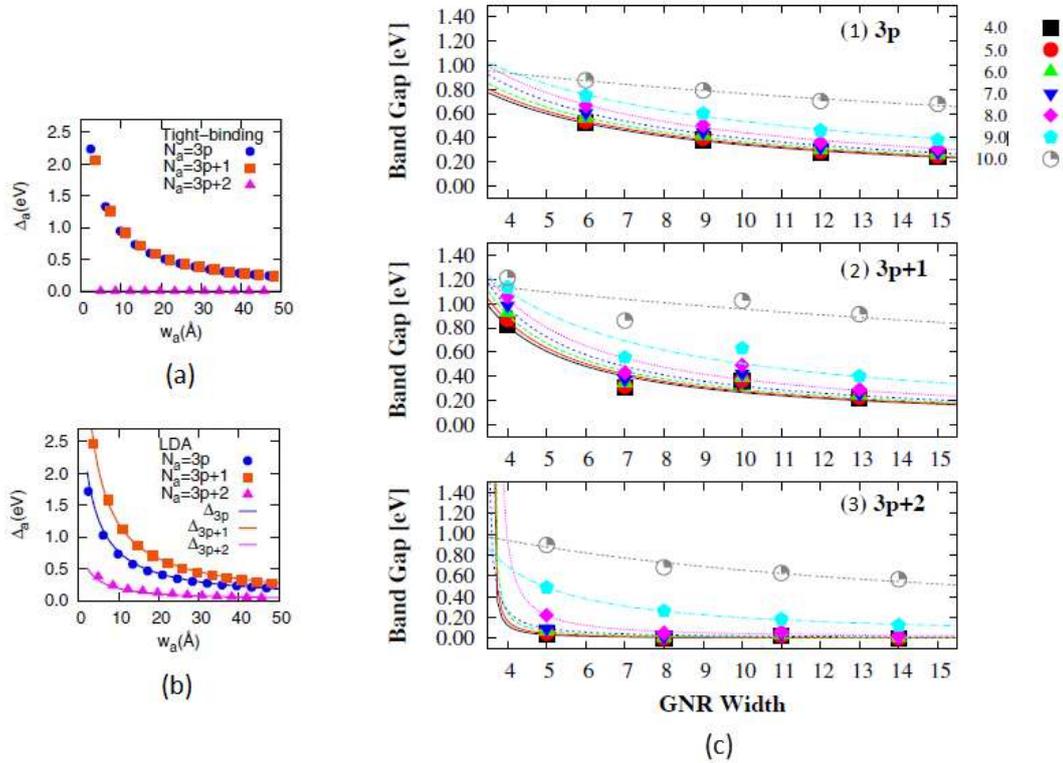


Figura 1.15: Tamanho do gap para AGNRs das três famílias em função da largura da nanofita: (a) *tight-binding* e (b) cálculos de primeiros princípios [59]. (c) Tamanho do *gap* para as três famílias de AGNRs em relação aos diferentes valores da constante de acoplamento elétron-fônon [49].

tal ($\alpha = 45 \text{ eV/nm}$) para o grafeno. Yugui Yao e colaboradores [74] mostraram, utilizando a aproximação *tight-binding*, que o acoplamento spin-órbita no grafeno com uma magnitude na ordem de 4 meV provoca a abertura de um pequeno *gap* no ponto de Dirac da ordem de 10^3 meV. Cálculos de primeiros princípios mostraram a consistências dos resultados, que estão de acordo também com as observações experimentais do comportamento semimetálico das nanofitas de grafeno.

Konschuh [75] utilizando a teoria *tight-binding* e considerando o acoplamento spin-órbita intrínseco, mostraram que, enquanto os orbitais *p* contribuem em segunda ordem, os orbitais *d* contribuem em primeira ordem, o que faz com o que o *gap* relativo ao acoplamento spin-órbita (SO) concorde quase que exatamente com os cálculos utilizando códigos *ab initio*. Outra contribuição foi a de investigar a

influência do acoplamento SO extrínseco através da inclusão de um campo elétrico perpendicular ao plano do grafeno no modelo *tight-binding*, o que resulta em uma modificação na estrutura de bandas do grafeno devido ao efeito *Bychkov-Rashba*.

Capítulo 2

Modelo

O estudo de sistemas moleculares passa necessariamente pela solução do problema de muitos corpos, que é complexa e particularmente inviável do ponto de vista computacional. A necessidade de contornar esta limitação levou ao desenvolvimento de aproximações como, por exemplo, a aproximação de *Born-Oppenheimer* e a aproximação *tight-binding*. A conformidade dos resultados obtidos a partir destas aproximações com os obtidos utilizando outras metodologias, assim como com os resultados experimentais conhecidos, corroboram com a aplicabilidade destas aproximações e referendam a qualidade dos resultados obtidos.

A aproximação de *Born-Oppenheimer* simplifica o problema de muitos corpos ao passo que permite desacoplar o movimento nuclear do movimento eletrônico, fundamentada no fato de que a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons. Nesta aproximação os núcleos atômicos são considerados estáticos em relação ao movimento dos elétrons, uma vez que os elétrons possuem uma velocidade muito maior e não percebem o movimento dos núcleos, o que de certa forma reduz o problema de muitos corpos a um problema predominantemente eletrônico.

Na aproximação *tight-binding* apenas as interações com os vizinhos imediatos a um determinado sítio são relevantes, o que viabiliza a solução de problemas complexos sem grande custo computacional. Apesar da simplicidade, este método consegue abranger as informações mais relevantes no que se refere ao movimento dos elétrons

em uma estrutura cristalina.

2.1 Modelo SSH

O modelo SSH (Su-Schrieffer-Heeger) foi proposto inicialmente para descrever a condutividade no poliacetileno, polímero ideal que serviu como base para o desenvolvimento das pesquisas com condutores orgânicos [62]. No modelo, a molécula de poliacetileno é descrita considerando uma alternância entre ligações com comprimentos levemente diferentes, representadas na Figura 2.1 pela alternância entre ligações simples e duplas. Conforme mostrado na Figura 1.15, a superposição dos orbitais híbridos é frontal e dá origem a ligações σ e a projeção lateral dos orbitais p_z origina ligações π . Os elétrons envolvidos nestas ligações π estão mais fracamente ligados e são determinantes para a descrição dos fenômenos eletrônicos nos condutores orgânicos. A aproximação utilizada considerou também o acoplamento relativamente fraco entre as cadeias, levando a um sistema praticamente unidimensional, o que permitiu considerar apenas um dos graus de liberdade para cada sítio. Assim, apenas o modo normal de vibração ao longo do eixo de simetria da cadeia foi considerado. Para uma molécula de trans-poliacetileno isto pode ser entendido como o alongamento e estreitamento das ligações entre os átomos de carbono de forma alternada. A Figura 2.1 representa o estado fundamental duplamente degenerado para o trans-poliacetileno com as duas situações possíveis em relação à coordenada de configuração (u_n).

A energia potencial associada às ligações σ foi descrita no modelo a partir de uma aproximação harmônica, uma vez que as variações dos comprimentos das ligações são muito pequenas

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2 \quad (2.1)$$

Uma implicação importante deste modelo é que a rede é tratada classicamente enquanto a parte eletrônica é tratada quanticamente, através da aproximação *tight-binding* onde são consideradas apenas as interações com os primeiros vizinhos. A

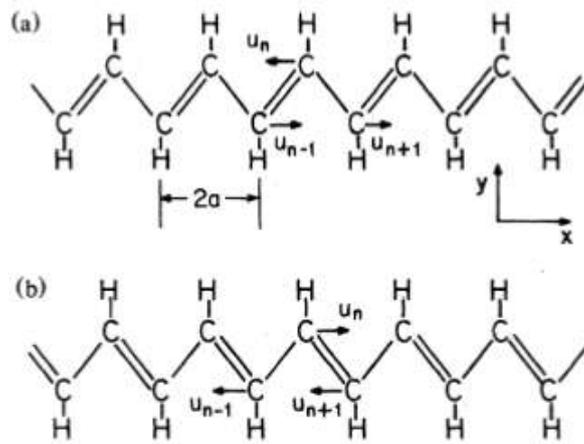


Figura 2.1: Representação do trans-poliacetileno mostrando a coordenada de dimerização u_n para dois estados fundamentais degenerados: (a) fase A e (b) fase B [62].

superposição lateral dos orbitais p_z leva a uma interação forte entre um sítio e seus primeiros vizinhos, característico de um sistema conjugado. Através da aproximação de Hückel a integral de *hopping* ou integral de transferência, relativa aos elétrons π , pode ser escrita em uma primeira expansão em relação a variação do comprimento das ligações. A Figura 2.2, retirada do artigo que apresentou originalmente o método SSH, mostra esta relação.

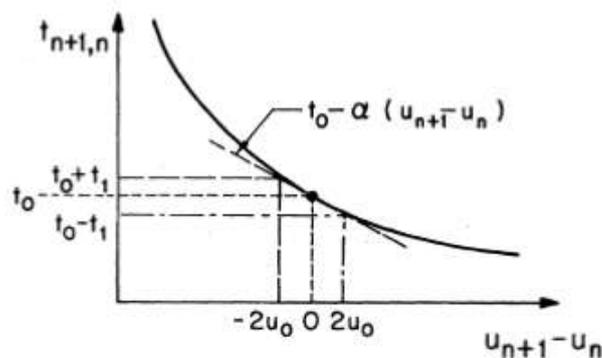


Figura 2.2: Integral de hopping para os primeiros vizinhos em função do deslocamento relativo dos sítios [62].

Como os deslocamentos da rede são muito pequenos, da ordem de 0.03 \AA a curva

mostrada na Figura 2.2 pode ser aproximada a uma reta

$$t_{n,n+1} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) \quad (2.2)$$

Na equação 2.2 t_0 é o termo de *hopping* para uma cadeia não dimerizada, ou seja, quando todos os átomos estão igualmente espaçados, e α a constante de acoplamento elétron-fônon, responsável por vincular os graus de liberdade dos elétrons π com os graus de liberdade da rede. O termo $t_{n,n+1}$ pode ser interpretado como a amplitude de probabilidade de um elétron inicialmente no sítio n ser encontrado no sítio $n + 1$, que varia de acordo com o deslocamento relativo entre os sítios e por consequência ao grau de superposição dos orbitais p_z .

2.2 Inclusão do Campo Elétrico

Uma modificação foi feita no modelo SSH para que os efeitos de um campo elétrico externo pudessem ser considerados. Esta modificação foi feita através da substituição de Pierls [45], modificando a equação 2.2, incluindo um fator de fase com o potencial vetor dependente do tempo $\mathbf{A}(t)$

$$t_{n,n+1} = e^{-i\gamma\mathbf{A}(t)}(t_0 - \alpha y_n), \quad (2.3)$$

onde $y_n \equiv u_{n+1} - u_n$ e $\gamma \equiv ea/\hbar c$ em que e é a carga elementar, a a constante de rede e c a velocidade da luz. O campo elétrico é então definido por

$$\mathbf{E}(t) = -\frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}(t) \quad (2.4)$$

A introdução do campo elétrico através do potencial vetor é conveniente pois os sistemas onde o modelo é aplicado possuem condições de contorno periódicas. Se o campo elétrico for ligado abruptamente, ou seja, a simulação ser iniciada já com o valor desejado de campo elétrico, o sistema é desestabilizado, levando a aniquilação das quasipartículas. Este problema foi contornado ligando o campo adiabaticamente.

2.3 Grafeno

Nas seções anteriores deste capítulo foram apresentadas algumas características do modelo SSH, aplicado inicialmente a um sistema praticamente unidimensional. Devido a relativa simplicidade do modelo e a qualidade dos resultados obtidos, se tornou também aplicável aos sistemas bidimensionais, particularmente, no estudo do transporte de carga nas nanofitas de grafeno. Os resultados já conhecidos e referendados no estudo das nanofitas de grafeno, conforme citado nas seções 1.3 e 1.6, mostram a viabilidade do uso deste modelo nestes sistemas.

Na Figura 2.3 temos uma representação esquemática da estrutura do grafeno. As ligações entre os átomos de carbono são classificadas de acordo com a orientação: y , z e w . Temos também em destaque um sítio genérico i e seus primeiros vizinhos j_1 , j_2 e j_3 que são os sítios considerados dentro da aproximação *tight-binding* no modelo SSH.

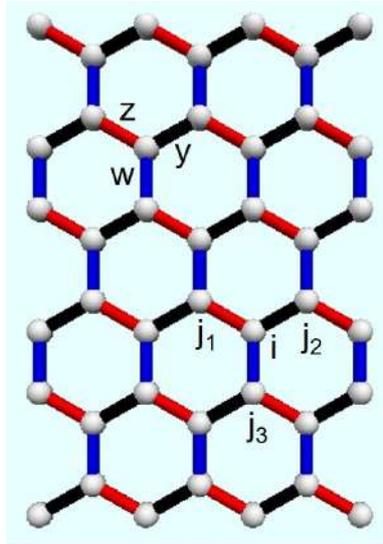


Figura 2.3: Representação esquemática da estrutura do grafeno com um sítio i e seus primeiros vizinhos. As ligações estão representadas em cores diferentes de acordo com a orientação: vermelha (z), preta (y) e azul (w).

A equação 2.3 pode ser reescrita considerando agora o sistema bidimensional

$$t_{\nu_i} = e^{-i\gamma\mathbf{A}}(t_0 - \alpha\nu_i) \quad (2.5)$$

onde ν_i compreende as ligações y , z e w entre os sítios. O hamiltoniano eletrônico pode ser escrito dentro do formalismo da segunda quantização conforme apresentado na equação 2.6.

$$H_{el} = - \sum_{j,\nu} (t_{\nu_j} C_{\nu(j)}^\dagger C_j + t_{\nu_j}^* C_j^\dagger C_{\nu(j)}) \quad (2.6)$$

em que C_j^\dagger é o operador criação de um elétron π com spin s no j -ésimo sítio e C_j é o operador aniquilação de um elétron π .

O Hamiltoniano do sistema pode ser então escrito utilizando as equações 2.1 e 2.6 acrescido da energia cinética dos sítios

$$H = - \sum_{j,\nu} (t_{\nu_j} C_{\nu(j)}^\dagger C_j + t_{\nu_j}^* C_j^\dagger C_{\nu(j)}) + \frac{1}{2} \sum_{j,\nu} K(\nu_j)^2 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{(P_i)^2}{M} \quad (2.7)$$

onde M é a massa de cada sítio. A equação 2.7 representa o Hamiltoniano característico do modelo SSH, já adaptado ao sistema bidimensional. O último termo da equação se refere a energia cinética dos sítios.

2.3.1 Caso Estacionário

O primeiro passo para a solução do problema é a construção de um estado inicial autoconsistente. O caso estacionário pode ser resolvido a partir da equação de Euler-Lagrange 2.8

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\nu}_i} \right) - \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \nu_i} \right) = 0 \quad (2.8)$$

Precisamos então do valor esperado do Lagrangeano para resolver a equação 2.8. O Lagrangeano pode ser obtido a partir da equação 2.7

$$L = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(P_i)^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{j,\nu} K(\nu_j)^2 + \sum_{j,\nu} (t_{\nu_j} C_{\nu(j)}^\dagger C_j + t_{\nu_j}^* C_j^\dagger C_{\nu(j)}) \quad (2.9)$$

Assim, podemos calcular o valor esperado do Lagrangeano $\langle \psi | L | \psi \rangle$ em que ψ é a função de onda

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{(P_i)^2}{M} \langle \psi | \psi \rangle - \frac{1}{2} \sum_{j,\nu} K(\nu_j)^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &+ \sum_{j,\nu} (e^{-i\gamma\mathbf{A}}(t_0 - \alpha\nu_j) \langle \psi | C_{\nu(j)}^\dagger C_j | \psi \rangle + e^{-i\gamma\mathbf{A}}(t_0 - \alpha\nu_j) \langle \psi | C_j^\dagger C_{\nu(j)} | \psi \rangle) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Como estamos resolvendo o caso estacionário, temos da equação 2.8

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \nu_i} = 0 \quad (2.11)$$

Aplicando na equação 2.10 teremos

$$- \sum_{j,\nu} K\nu_j \frac{\partial \nu_j}{\partial \nu'_j} + \sum_{j,\nu} -\alpha e^{-i\gamma\mathbf{A}} \frac{\partial \nu_j}{\partial \nu'_j} (\langle \psi | C_{\nu(j)}^\dagger C_j | \psi \rangle + \langle \psi | C_j^\dagger C_{\nu(j)} | \psi \rangle) = 0 \quad (2.12)$$

e assim

$$\nu_j = -\frac{\alpha}{K} e^{-i\gamma\mathbf{A}} (\langle \psi | C_{\nu(j)}^\dagger C_j | \psi \rangle + \langle \psi | C_j^\dagger C_{\nu(j)} | \psi \rangle) \quad (2.13)$$

Definindo

$$B_{j,\nu(j)} = \langle \psi | C_{\nu(j)}^\dagger C_j | \psi \rangle \quad (2.14)$$

por fim

$$\nu_j = -\frac{\alpha}{K} e^{-i\gamma\mathbf{A}} (B_{j,\nu(j)} + B_{j,\nu(j)}^*) \quad (2.15)$$

o termo $B_{j,\nu(j)}$ vincula os graus de liberdade dos elétrons π com os graus de liberdade da rede.

A equação 2.15 compreende, através do termo ν_j , os três tipos de ligações mostrados na Figura 2.3 (y , z e w). Podemos reescrever a equação 2.15 para cada uma das ligações, projetando nos eixos horizontal (x) e vertical (y).

$$\nu = w$$

$$y_{w(j)} - y_j = -\frac{\alpha}{K} e^{-i\gamma\mathbf{A}} (B_{j,w(j)} + B_{j,w(j)}^*) \quad (2.16)$$

$$\nu = y$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} (x_{y(j)} - x_j) + \frac{1}{2} (y_{y(j)} - y_j) = -\frac{\alpha}{K} e^{-i\gamma\mathbf{A}} (B_{j,y(j)} + B_{j,y(j)}^*) \quad (2.17)$$

$$\nu = z$$

$$-\frac{\sqrt{3}}{2} (x_{z(j)} - x_j) + \frac{1}{2} (y_{z(j)} - y_j) = -\frac{\alpha}{K} e^{-i\gamma\mathbf{A}} (B_{j,z(j)} + B_{j,z(j)}^*) \quad (2.18)$$

Como o sistema possui condições de contorno periódicas, a seguinte condição deve ser satisfeita

$$\sum_j \nu_j = 0 \quad (2.19)$$

Portanto, a equação 2.15 deve ser modificada através da adição de um termo constante

$$\nu_j = -\frac{\alpha}{K} e^{-i\gamma\mathbf{A}} (B_{j,\nu(j)} + B_{j,\nu(j)}^*) + \frac{\alpha}{NK} \sum_{j,\nu_j} (B_{j,\nu(j)} + B_{j,\nu(j)}^*) \quad (2.20)$$

Naturalmente as equações 2.16, 2.17 e 2.18 são modificadas pela adição deste termo.

O Hamiltoniano eletrônico pode então ser escrito a partir de um conjunto de coordenadas ν_j conveniente. Resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo (2.21) obtemos um novo conjunto autofunções que, através da equação 2.20, leva a um novo conjunto de coordenadas, que por sua vez altera o termo de *hopping* (2.5) e conseqüentemente o hamiltoniano eletrônico.

$$H_{ele}|\psi\rangle = E_{ele}|\psi\rangle \quad (2.21)$$

Este processo se repete iterativamente até que os critérios de convergência previamente definidos sejam satisfeitos, obtendo assim um estado inicial autoconsistente.

2.3.2 Dinâmica

A fim de simular a evolução temporal do sistema, um estado inicial autoconsistente em relação aos graus de liberdade dos elétrons e dos fônons é construído, conforme discutido na seção anterior. A dinâmica do sistema é desenvolvida no contexto da Dinâmica Molecular de Ehrenfest, o movimento dos elétrons π é descrito através da equação de Schrödinger dependente do tempo enquanto a evolução temporal da rede é tratada através da equação de Euler-Lagrange.

A partir da equação 2.10 e do primeiro termo da equação 2.8 temos

$$\left(\frac{\partial\langle L\rangle}{\partial\dot{\nu}_j}\right) = \frac{M}{2} \sum_j 2\dot{\nu}_i \frac{\partial\dot{\nu}_i}{\partial\dot{\nu}_j} = M\dot{\nu}_j \quad (2.22)$$

Assim, o primeiro termo da equação de Euler-Lagrange (2.8) pode ser reescrito

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\langle L\rangle}{\partial\dot{\nu}_j}\right) = \frac{d}{dt}M\dot{\nu}_j = M\ddot{\nu}_j \quad (2.23)$$

Em relação as coordenadas horizontal e vertical temos ainda

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\langle L\rangle}{\partial\dot{x}}\right) &= M\ddot{x} \\ \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial\langle L\rangle}{\partial\dot{y}}\right) &= M\ddot{y} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Portanto, a partir da equação 2.23, a equação de Euler-Lagrange pode ser reescrita

$$M\ddot{\nu}_j = \frac{\partial\langle L\rangle}{\partial\nu_j} \quad (2.25)$$

De acordo com o que fora desenvolvido na seção anterior o termo após a igualdade na equação 2.25 assume a seguinte forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \nu_j} = & -\frac{K}{2} \sum_i 2 \left(y_i \frac{\partial y_i}{\partial \nu_j} + z_i \frac{\partial z_i}{\partial \nu_j} + w_i \frac{\partial w_i}{\partial \nu_j} \right) \\ & -\alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} \sum_i \left(\frac{\partial y_i}{\partial \nu_j} B_{i,y(i)} + \frac{\partial z_i}{\partial \nu_j} B_{i,z(i)} + \frac{\partial y_i}{\partial \nu_j} B_{i,w(i)} + c.c. \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Com relação a orientação das ligações entre os sítios, a rede é dividida em duas subredes, destacados nas cores azul e preta na Figura 2.4. Esta classificação orienta a solução da equação 2.26.

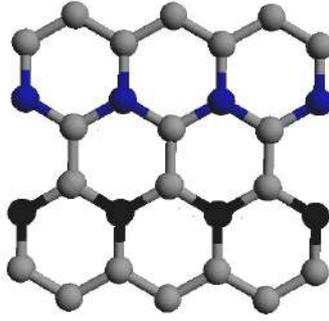


Figura 2.4: Representação esquemática do corte de uma AGNR mostrando as duas subredes, destacadas em azul e preto na figura.

Considerando inicialmente a subrede preta e projetando na direção horizontal temos

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_j} = -K \sum_i \frac{\sqrt{3}}{2} (y_i - z_i) \frac{\partial x_i}{\partial x_j} - \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} \sum_i \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial x_i}{\partial x_j} (B_{i,y(i)} - B_{i,z(i)} + c.c.) \quad (2.27)$$

Assim,

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_j} = -\frac{\sqrt{3}}{2} K (y_i - z_i) - \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} (B_{i,y(i)} - B_{i,z(i)} + c.c.) \quad (2.28)$$

Projetando na direção vertical teremos

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_j} = -K \sum_i \left(\frac{1}{2} y_i + \frac{1}{2} z_i - w_i \right) \frac{\partial y_i}{\partial y_j} - \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} \sum_i \frac{\partial x_i}{\partial x_j} \left(\frac{1}{2} B_{i,y(i)} + \frac{1}{2} B_{i,z(i)} - B_{i,w(i)} + c.c. \right) \quad (2.29)$$

e então

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_j} = -\frac{1}{2} K (y_i + z_i - 2w_i) - \frac{1}{2} \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} (B_{i,y(i)} + B_{i,z(i)} - 2B_{i,w(i)} + c.c.) \quad (2.30)$$

Analogamente, teremos para a subrede azul

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_j} = -\frac{\sqrt{3}}{2} K (-y_i + z_i) - \frac{\sqrt{3}}{2} \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} (-B_{i,y(i)} + B_{i,z(i)} + c.c.) \quad (2.31)$$

e

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_j} = -\frac{1}{2} K (-y_i - z_i + 2w_i) - \frac{1}{2} \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} (-B_{i,y(i)} + B_{i,z(i)} + 2B_{i,w(i)} + c.c.) \quad (2.32)$$

A equação 2.25 combinada com as equações 2.28, 2.30, 2.31 e 3.1 fornecem a dinâmica da rede no modelo utilizado. Para o deslocamento relativo entre dois sítios envolvidos nas ligações w , por exemplo, obtemos

$$\begin{aligned} w_i &= y_i - y_{w(i)} \\ \ddot{w}_i &= \ddot{y}_i - y_{w(i)} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$M\ddot{w}_i = M\ddot{y}_i - My_{w(i)}$$

Portanto, através do que fora definido na equação 2.25 resulta

$$\begin{aligned} M\ddot{w}_j &= \left[-\frac{1}{2} K (y_i + z_i - 2w_i) - \frac{1}{2} \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} (B_{i,y(i)} + B_{i,z(i)} - 2B_{i,w(i)} + c.c.) \right] \\ &- \left[-\frac{1}{2} K (-y_{w(i)} - z_{w(i)} + 2w_{w(i)}) - \frac{1}{2} \alpha e^{-i\gamma \mathbf{A}} (-B_{w(i),y(w(i))} + B_{w(i),z(w(i))} + 2B_{w(i),w(w(i))} + c.c.) \right] \end{aligned} \quad (2.34)$$

A solução leva então a uma equação (2.25) do tipo newtoniana [44], que descreve o comportamento da rede.

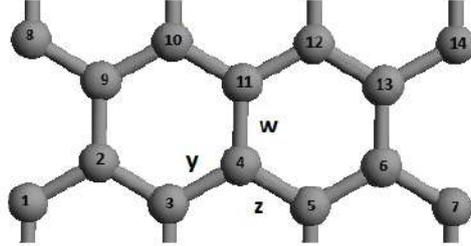


Figura 2.5: Representação esquemática do corte de uma AGNR com os sítios numerados.

A equação 2.34 pode ter sua aplicação verificada no nosso sistema. Podemos, por exemplo, considerar o sítio numerado como 4 na Figura 2.5

$$M\ddot{w}_j = \left[-\frac{1}{2}K(y_4 + z_4 - 2w_4) - \frac{1}{2}\alpha e^{-i\gamma\mathbf{A}}(B_{4,3} + B_{4,5} - 2B_{4,11} + c.c.) \right] - \left[-\frac{1}{2}K(-y_{11} - z_{11} + 2w_{11}) - \frac{1}{2}\alpha e^{-i\gamma\mathbf{A}}(-B_{11,12}) + B_{11,10} + 2B_{11,4} + c.c.) \right] \quad (2.35)$$

Na equação 2.35 fica evidente a característica principal da aproximação em que o modelo se baseia, onde apenas os primeiros vizinhos a um determinado sítio são considerados na solução do problema.

A evolução temporal da parte eletrônica do sistema é obtida através da equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = H_e \psi_k \quad (2.36)$$

A equação 2.36 pode ser resolvida formalmente utilizando o operador evolução temporal

$$\psi_k(t) = \exp \left[\int_0^t \frac{H_e(t')}{\hbar} dt' \right] \psi_k(0) \quad (2.37)$$

onde $H_e(t')$ é o Hamiltoniano eletrônico em um determinado instante t' . De forma geral

$$\psi_k(t + dt) = \exp\left[\frac{-i}{\hbar} H_e(t) dt\right] \psi_k(t) \quad (2.38)$$

Como as autofunções da equação de Schrödinger formam uma base completa, podemos expandir $\psi_k(t)$ na base dos autoestados (ϕ_l) do Hamiltoniano eletrônico

$$\psi_k(t) = \sum_l c_{lk} \phi_l(t) \quad (2.39)$$

onde

$$c_{lk} = \langle \phi_l | \psi_k \rangle = \sum_n \phi_{n,l}^*(t) \psi_{n,k}(t) \quad (2.40)$$

Substituindo a equação 2.39, combinada com a equação 2.40, na equação 2.38 obtemos

$$\psi_k(t + dt) = \sum_l \left[\sum_n \phi_{n,l}^*(t) \psi_{n,k}(t) \right] \exp\left[\frac{-i}{\hbar} \varepsilon_l dt\right] \phi_l(t) \quad (2.41)$$

Portanto, conhecendo um conjunto de autofunções ψ_k em um instante t podemos obter ψ_k em um instante posterior ($t + dt$). Importante ressaltar que em cada iteração devem ser obtidas as auto-energias (ε_l) e as autofunções (ϕ_l) do Hamiltoniano eletrônico.

2.4 Portadores de Carga

Durante os processos de sintetização de polímeros por parte do grupo do professor Shirakawa na década de 1970, um erro na adição do catalisador resultou na obtenção do poliacetileno, um material com um brilho metálico e com elasticidade, semelhante a uma fina folha de plástico. Os experimentos mostraram que a condutividade do poliacetileno era extremamente baixa [1, 55, 53, 54, 56, 70]. As colaborações com

Heegel e MacDiarmid levaram a um aumento significativo da condutividade, através de um processo de oxidação (ou redução) do poliacetileno, semelhante à dopagem em compostos inorgânicos [12]. A condutividade varia de acordo com a concentração de dopantes, atingindo inclusive níveis dos condutores metálicos para concentrações maiores [38].

Os modelos utilizados para descrever a condutividade em materiais inorgânicos não são suficientes para caracterizar a condutividade nos compostos orgânicos. Nestes, quando há uma carga elétrica em excesso, é energeticamente favorável uma localização de carga no sistema. Além disso, existe uma deformação local na rede, acompanhando a localização da carga. Este processo leva ao deslocamento dos níveis HOMO e LUMO para o interior do *gap* [7]. Além da dopagem, defeitos topológicos advindos dos processos de polimerização ou ainda processos de fotoexcitação levam também a esta localização de carga no sistema. Quando um campo elétrico externo age sobre o sistema, carga e deformação da rede são aceleradas. Este comportamento conjunto é caracterizado como quasipartícula, definindo assim os portadores de carga nos compostos orgânicos.

O portador de carga convencional em semicondutores orgânicos é o pólaron [46, 5, 6, 36, 47, 61, 7, 25], que pode ser entendido como um rearranjo dos elétrons- π , o que leva a uma polarização local da rede, resultando em uma modificação de curto alcance na configuração espacial dos átomos de carbono. Em semicondutores orgânicos, o pólaron pode ser entendido também como um estado ligado de um par de sólitons, que foi a estrutura utilizada inicialmente para explicar a condutividade no trans-poliacetileno [62]. Em outras palavras, o pólaron é a quasipartícula decorrente das interações elétron-fônon evidenciada na forma de uma distorção na rede. O espectro eletrônico da cadeia de um polímero com a presença de um pólaron apresenta dois níveis de energia no interior do *gap*, com um mais próximo à banda de valência e outro próximo à banda de condução, como mostrado na Figura 2.6. Pólarons tem spin $\pm 1/2$ e carga $\pm e$ e podem, portanto, responder simultaneamente a ação de campos elétricos e magnéticos.

Além dos pólarons, existem outras quasipartículas importantes no transporte

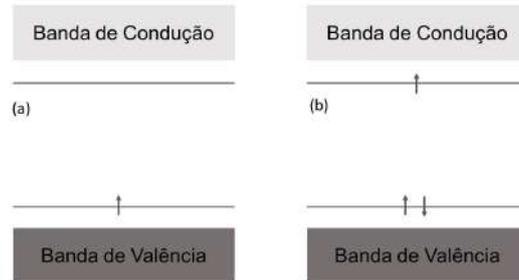


Figura 2.6: Estrutura de bandas de uma cadeia de polímero com um pólaron: (a) positivo e (b) negativo, diferenciados pela ocupação dos níveis de energia no interior do gap.

de carga em semicondutores orgânicos. Os bipólarons são portadores de carga sem spin (spin nulo) e que possuem carga $\pm 2e$, podem ser originados a partir da grande concentração de pólarons em semicondutores orgânicos [46, 5, 61, 7, 8, 31]. Por exemplo, dois pólarons acústicos com mesma carga mas com spins antiparalelos podem se combinar formando um bipólaron acústico. Neste sentido, bipólarons são semelhantes aos pólarons por apresentarem dois estados eletrônicos localizados no interior do *gap* e também padrão de distorção da rede similares, mais acentuados no caso do bipólaron como ficará evidente nos resultados. No entanto, em relação ao perfil dos níveis de energia, um bipólaron pode ser identificado por dois estados mais profundos dentro do gap, quando comparado a um pólaron, conforme mostrado na Figura 2.7.



Figura 2.7: Estrutura de bandas de uma cadeia de polímero com um bipólaron: (a) positivo e (b) negativo, diferenciados pela ocupação dos níveis de energia no interior do gap.

Capítulo 3

Mais de um pólaron em uma AGNR

A partir deste capítulo serão apresentados os resultados mais importantes obtidos ao longo do curso e, conseqüentemente, do desenvolvimento desta tese. Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos considerando a presença de mais de um pólaron em cada uma das AGNRs, ou seja, o objetivo foi o de investigar qual a influência da densidade de quasipartículas na distribuição de carga ao longo da nanofita e também qual o impacto na dinâmica de carga quando a nanofita é sujeita a um campo elétrico externo [57]. A motivação deste estudo se deve ao fato de que, em uma provável aplicação das nanofitas no desenvolvimento de novos nanodispositivos, teremos a presença de várias quasipartículas nestes sistemas. Investigar quais os efeitos da interação entre estas quasipartículas, principalmente para os casos em que a densidade de quasipartículas é considerável em relação ao tamanho do sistema, confere um caráter mais realístico ao modelo.

As nanofitas foram construídas de forma que fosse possível simular sistemas bidimensionais do tipo $n \times 300$, onde n é um número inteiro que representa o número de sítios que definem a largura da nanofita. Portanto, os sistemas simulados foram construídos considerando $n = 3$ e $n = 4$, o que resulta em AGNRs 3×300 e 4×300 , compreendendo nanofitas das famílias $3p$ e $3p + 1$ respectivamente. Os resultados das simulações apresentados neste capítulo foram obtidos considerando diferentes intensidades de campo elétrico, com a constante de acoplamento elétron-fônon (α) igual a $4.1 \text{ eV}/\text{Å}$ [30, 71].

3.1 Tamanho mínimo da AGNR

Antes de simular a presença de vários pólarons em uma mesma nanofita, era pertinente investigar qual seria o comprimento mínimo necessário para que fosse possível observar claramente a presença de um pólaron no nosso sistema. Esta primeira análise é interessante uma vez que as nanofitas devem ser longas ao ponto que os efeitos de bordas sejam desprezíveis e também para que não haja a sobreposição completa das funções de onda dos pólarons, o que poderia resultar em outros tipos de excitações. A fim de verificar este comprimento mínimo, foram construídas nanofitas fixando a largura ($n = 4$) e variando comprimento (m) entre 30 e 90 sítios. Os resultados para a distribuição de carga nestes sistemas, buscando simular a presença de um pólaron nas AGNRs de diferentes comprimentos, estão apresentados na Figura 3.1.

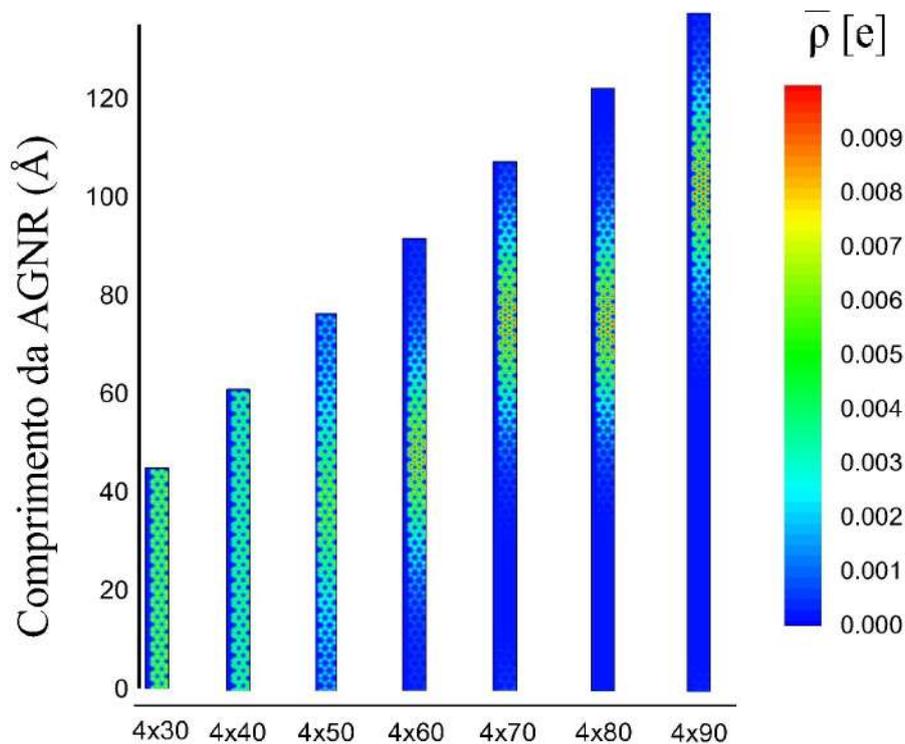


Figura 3.1: Distribuição de carga em uma nanofitas $4xm$, com $m = 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 com a expectativa de observar a presença de um pólaron em cada um dos sistemas.

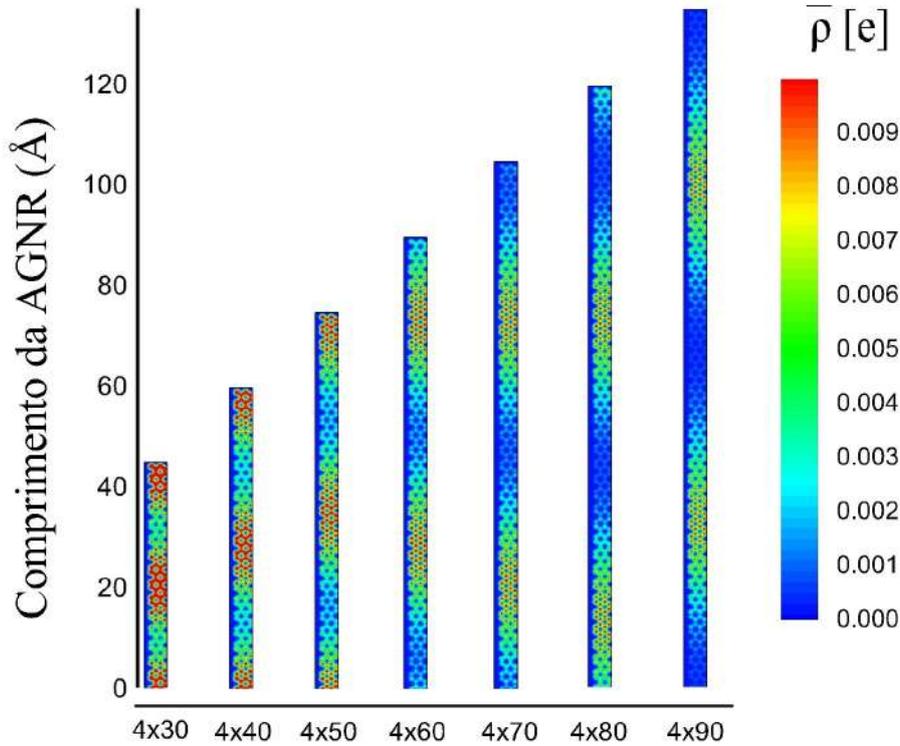


Figura 3.2: Distribuição de carga em uma nanofitas $4xm$, com $m = 30, 40, 50, 60, 70, 80$ e 90 com a expectativa de observar a presença de dois pólarons em cada um dos sistemas.

Os resultados apresentados na Figura 3.1 mostram que para os casos até a nanofita $4x50$ a carga se distribui ao longo de toda a extensão da nanofita, ou seja, a carga se encontra delocalizada nestes sistemas. A partir da nanofita $4x60$, com comprimento de aproximadamente 90 \AA podemos observar uma densidade de carga bem localizada, ocupando uma região menor do que o comprimento da nanofita, indicando claramente que, a partir deste caso, temos a presença de um polaron nos sistemas considerados.

Repetimos as simulações para os mesmos sistemas considerados na Figura 3.1, com a expectativa de verificar agora qual o comprimento mínimo da nanofita para que possamos observar dois polarons nestes sistemas. Os resultados estão apresentados na Figura 3.2 cujos resultados nos permitem concluir que, mesmo havendo em todos os sistemas considerados uma maior concentração de carga em algumas

regiões, a carga está delocalizada ao longo dos sistemas considerados até a nanofita 4x60. Já a partir da nanofita 4x70, com aproximadamente 100 Å, constatamos a presença de dois pólarons distintos, o que pode ser confirmado pela região com densidade de carga nula entre as duas regiões com acúmulo de carga positiva.

Os resultados apresentados nas Figuras 3.1 e 3.2, sugerem que não existe uma proporção direta entre o número de quasipartículas e o comprimento mínimo da nanofita pois, se assim fosse, só observaríamos a presença de dois pólarons em uma nanofita com aproximadamente 180 Å, ou seja, um sistema 80 % maior em relação ao resultado que obtivemos e que fora apresentado na Figura 3.2. Este resultado foi determinante para os propósitos deste estudo, pois nos permitiu simular vários pólarons em uma AGNR sem que fosse necessário considerar um sistema demasiadamente grande, o que resultaria em um alto custo computacional.

3.2 Dinâmica de Carga

Os resultados apresentados na seção anterior deram o suporte necessário para que pudéssemos avaliar qual a influência da densidade de quasipartículas no transporte de carga em nanofitas de grafeno. Nesta seção teremos os resultados relativos à dinâmica de carga em nanofitas da família $3p$ e da família $3p + 1$. As nanofitas destas famílias são mais interessantes para os nossos propósitos, pois apresentam um *gap* finito característico dos semicondutores.

Os sistemas utilizados nas simulações foram as AGNRs 3 x 300 e 4 x 300. Inicialmente foi considerada a presença de um polaron, cujos resultados já eram conhecidos, fomos aumentando gradativamente o número de pólarons e refazendo as simulações. Este processo foi repetido até que tivéssemos a presença de dez pólarons em cada uma das nanofitas. Além de variar a densidade de quasipartículas nos sistemas, variamos também a intensidade do campo elétrico, a fim de verificar também qual seria a influência do campo elétrico quando mais de um polaron é considerado em uma nanofita. As Figuras 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 apresentam os painéis onde podemos ver a dinâmica de carga para a nanofita 3 x 300 com, respectivamente, dois

pólarons, quatro pólarons, seis pólarons, oito pólarons e dez pólarons para quatro intensidades de campo diferentes.

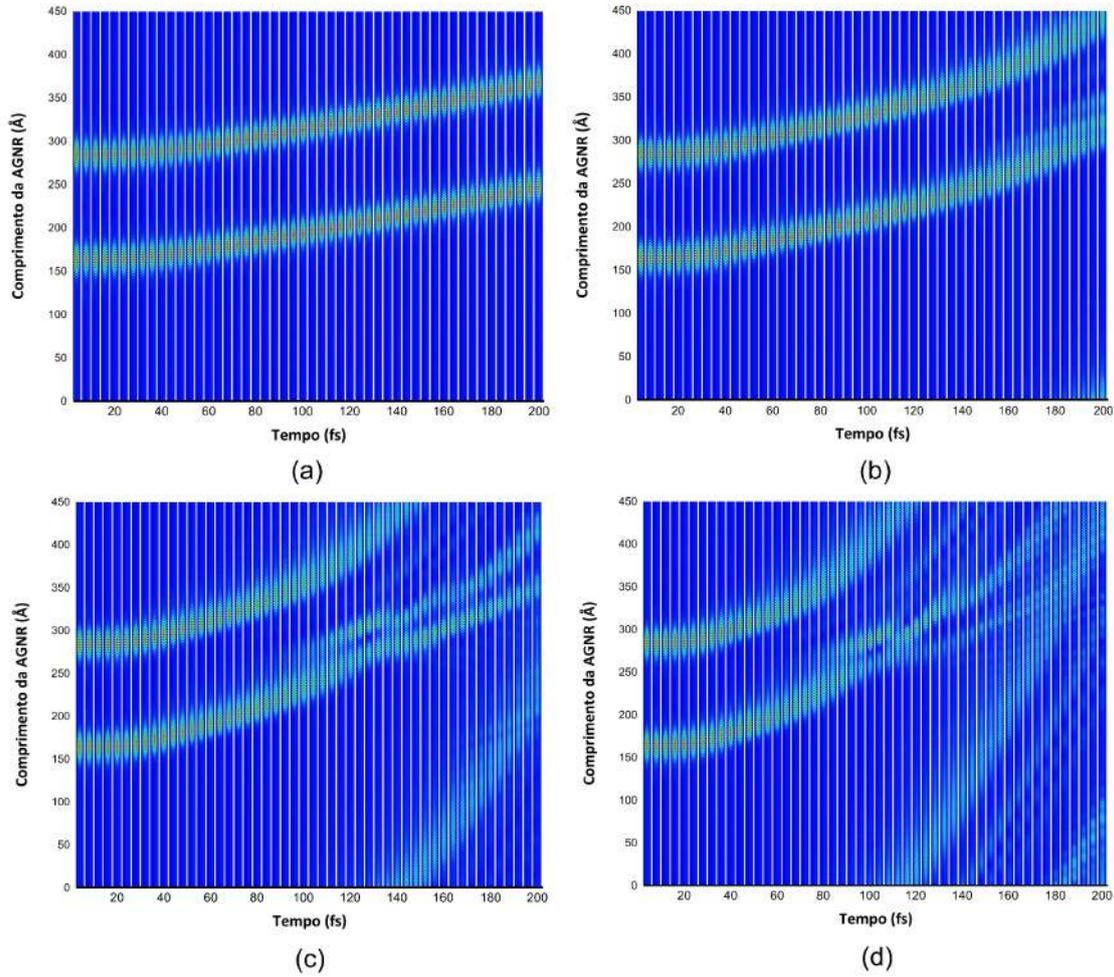


Figura 3.3: AGNR 3x300 com dois pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV/\AA}$, (b) $1,2 \text{ mV/\AA}$, (c) $1,8 \text{ mV/\AA}$ e (d) $2,4 \text{ mV/\AA}$.

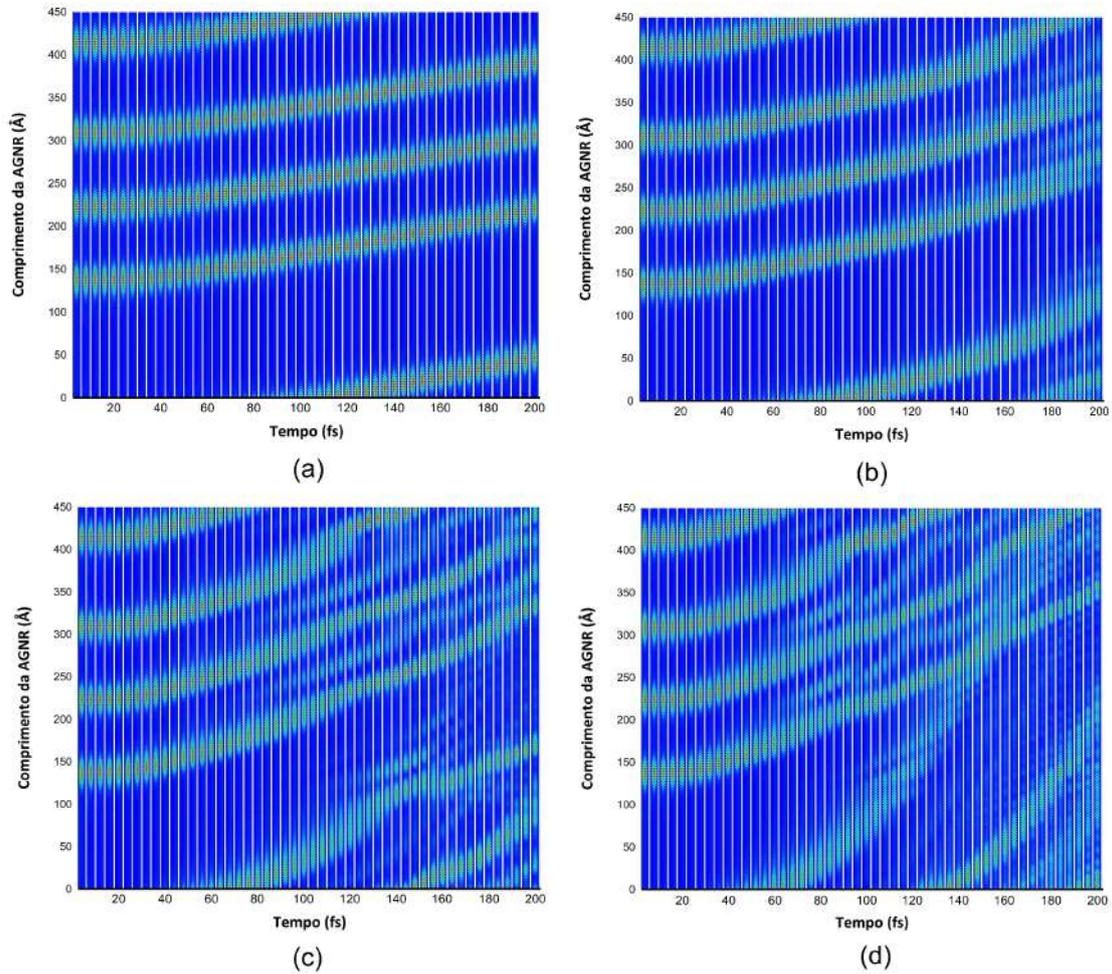


Figura 3.4: AGNR 3x300 com quatro pólarons e intensidade de campo (a) 0,60 $\text{mV}/\text{Å}$, (b) 1,2 $\text{mV}/\text{Å}$, (c) 1,8 $\text{mV}/\text{Å}$ e (d) 2,4 $\text{mV}/\text{Å}$.

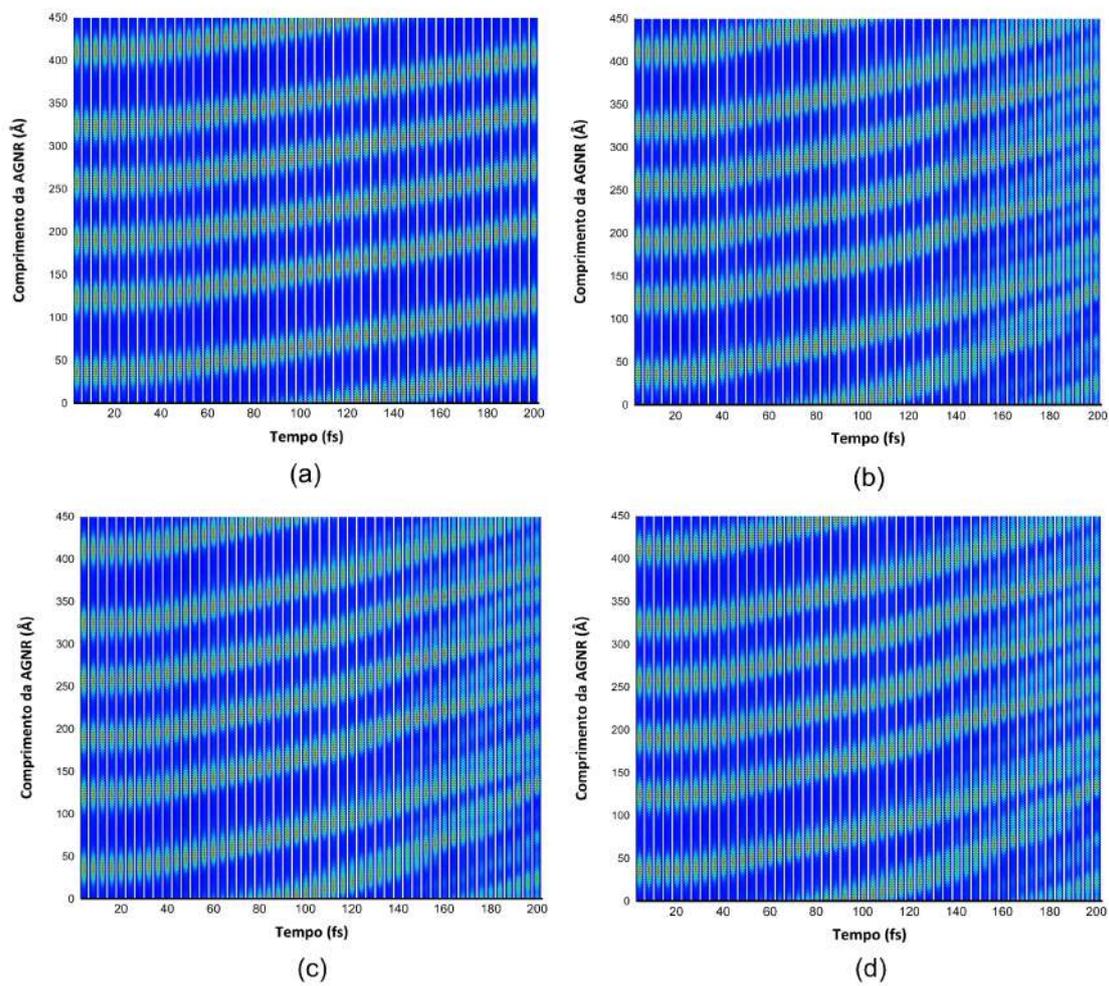


Figura 3.5: AGNR 3x300 com seis pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV/\text{Å}}$, (b) $1,2 \text{ mV/\text{Å}}$, (c) $1,8 \text{ mV/\text{Å}}$ e (d) $2,4 \text{ mV/\text{Å}}$.

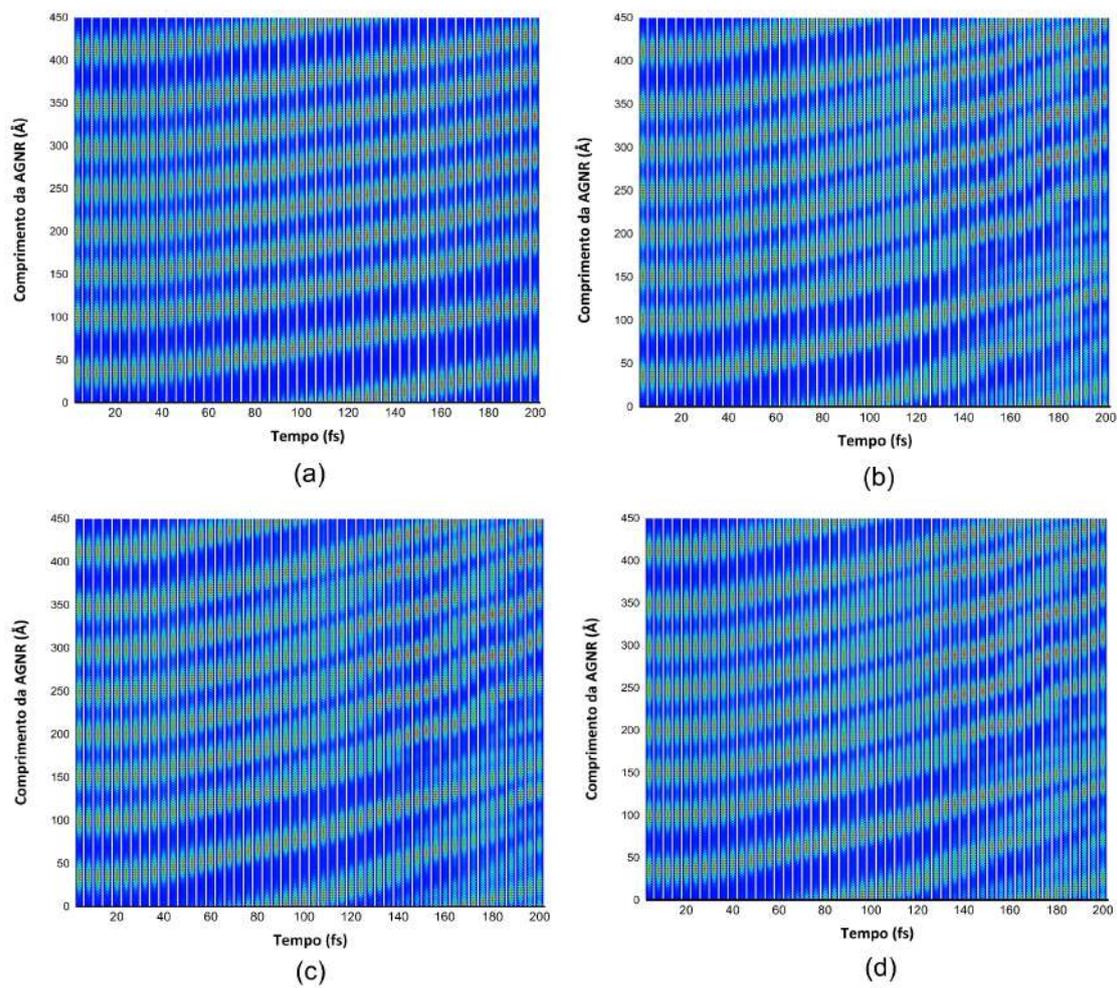


Figura 3.6: AGNR 3x300 com oito pólarons e intensidade de campo (a) 0,60 mV/Å, (b) 1,2 mV/Å, (c) 1,8 mV/Å e (d) 2,4 mV/Å.

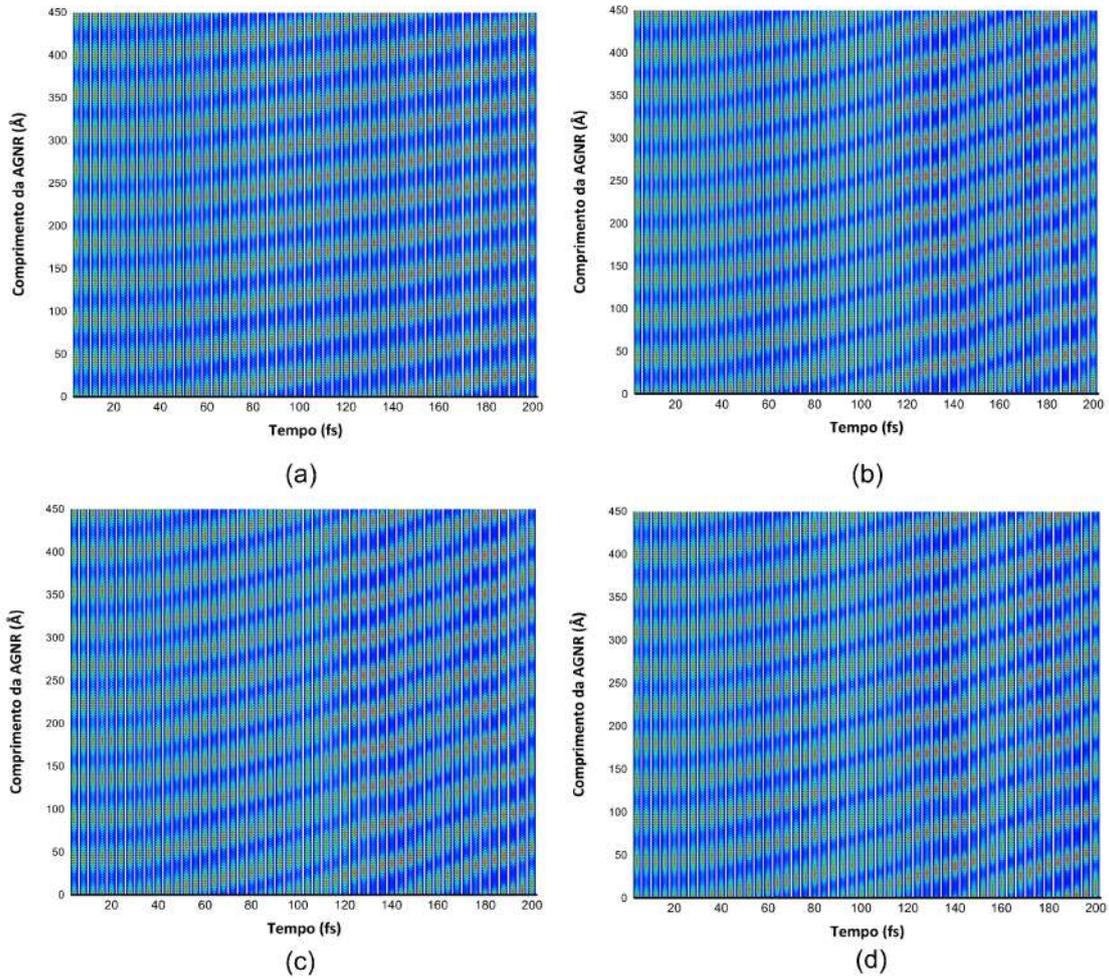


Figura 3.7: AGNR 3x300 com dez pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV/\text{Å}}$, (b) $1,2 \text{ mV/\text{Å}}$, (c) $1,8 \text{ mV/\text{Å}}$ e (d) $2,4 \text{ mV/\text{Å}}$.

As Figuras 3.8, 3.9, 3.10, 3.11 e 3.12 apresentam os painéis onde podemos ver a dinâmica de carga para a nanofita 4×300 com, respectivamente, dois pólarons, quatro pólarons, seis pólarons, oito pólarons e dez pólarons para quatro intensidades de campo diferentes.

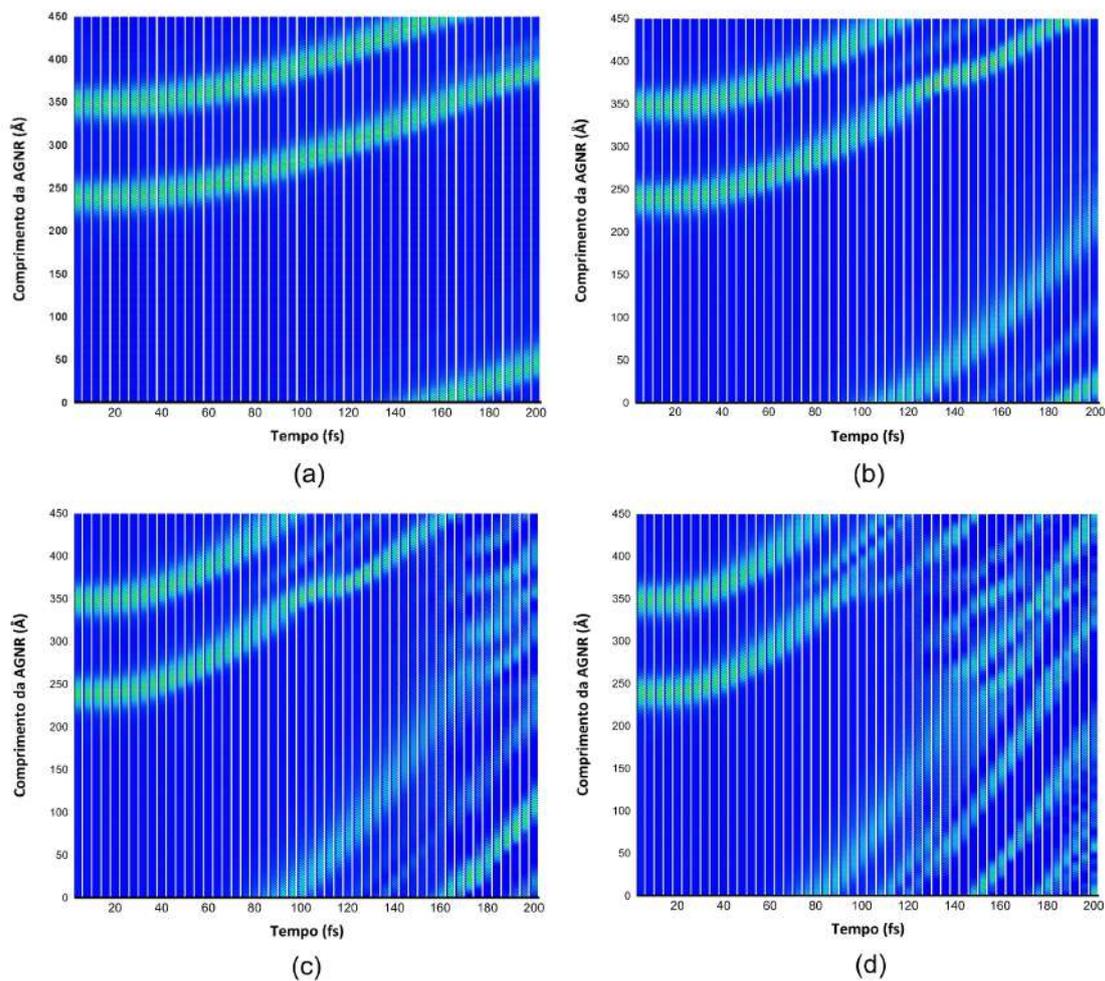


Figura 3.8: AGNR 4x300 com dois pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV}/\text{\AA}$, (b) $1,2 \text{ mV}/\text{\AA}$, (c) $1,8 \text{ mV}/\text{\AA}$ e (d) $2,4 \text{ mV}/\text{\AA}$.

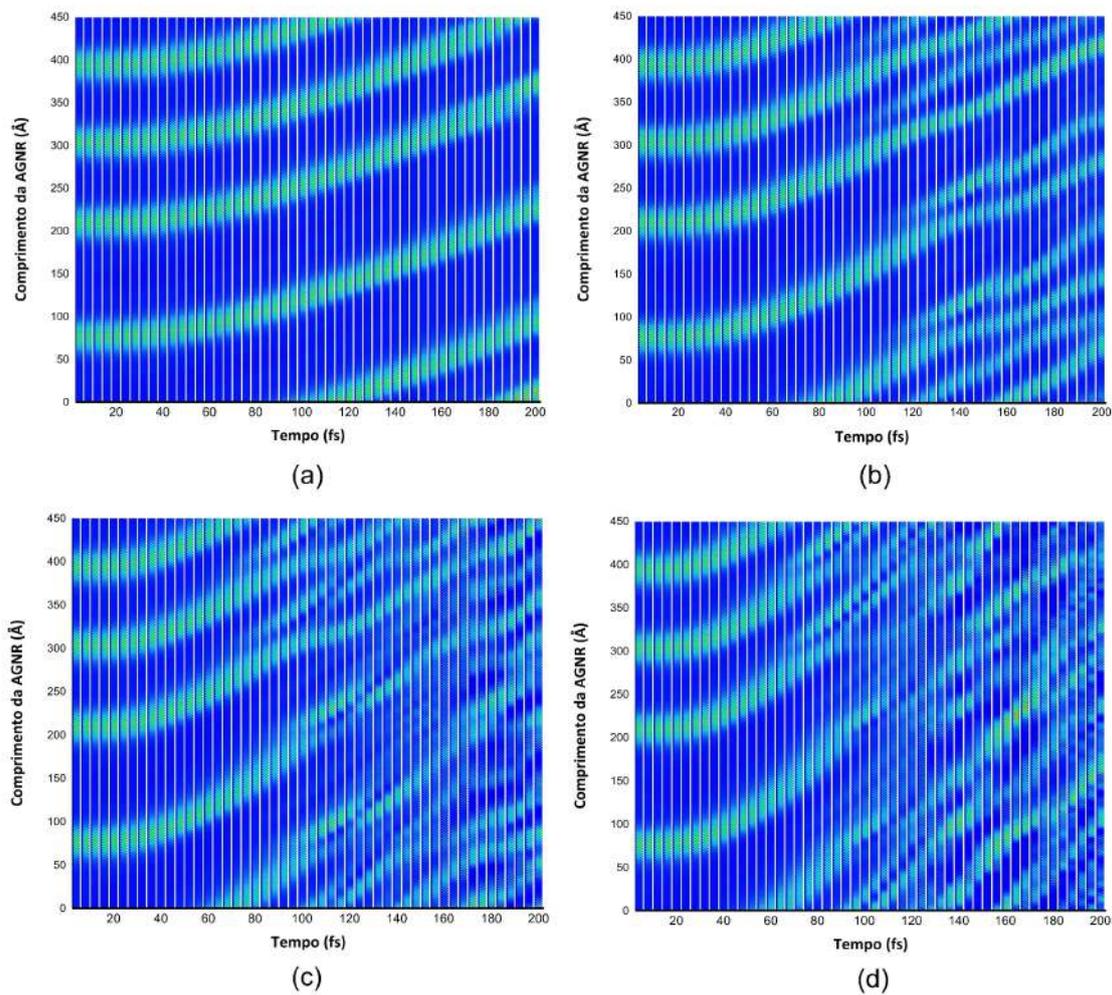


Figura 3.9: AGNR 4x300 com quatro pólarons e intensidade de campo (a) 0,60 mV/Å, (b) 1,2 mV/Å, (c) 1,8 mV/Å e (d) 2,4 mV/Å.

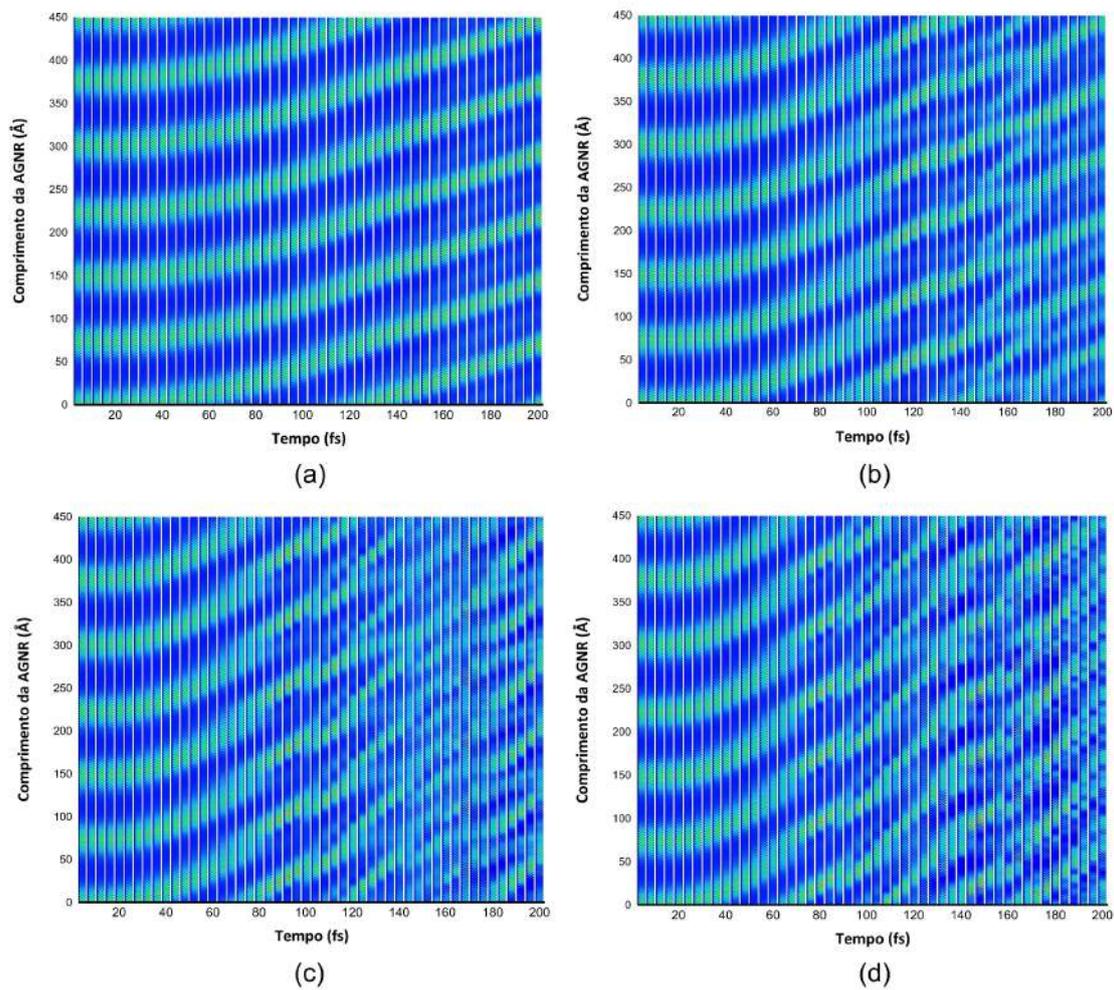


Figura 3.10: AGNR 4x300 com seis pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV}/\text{Å}$, (b) $1,2 \text{ mV}/\text{Å}$, (c) $1,8 \text{ mV}/\text{Å}$ e (d) $2,4 \text{ mV}/\text{Å}$.

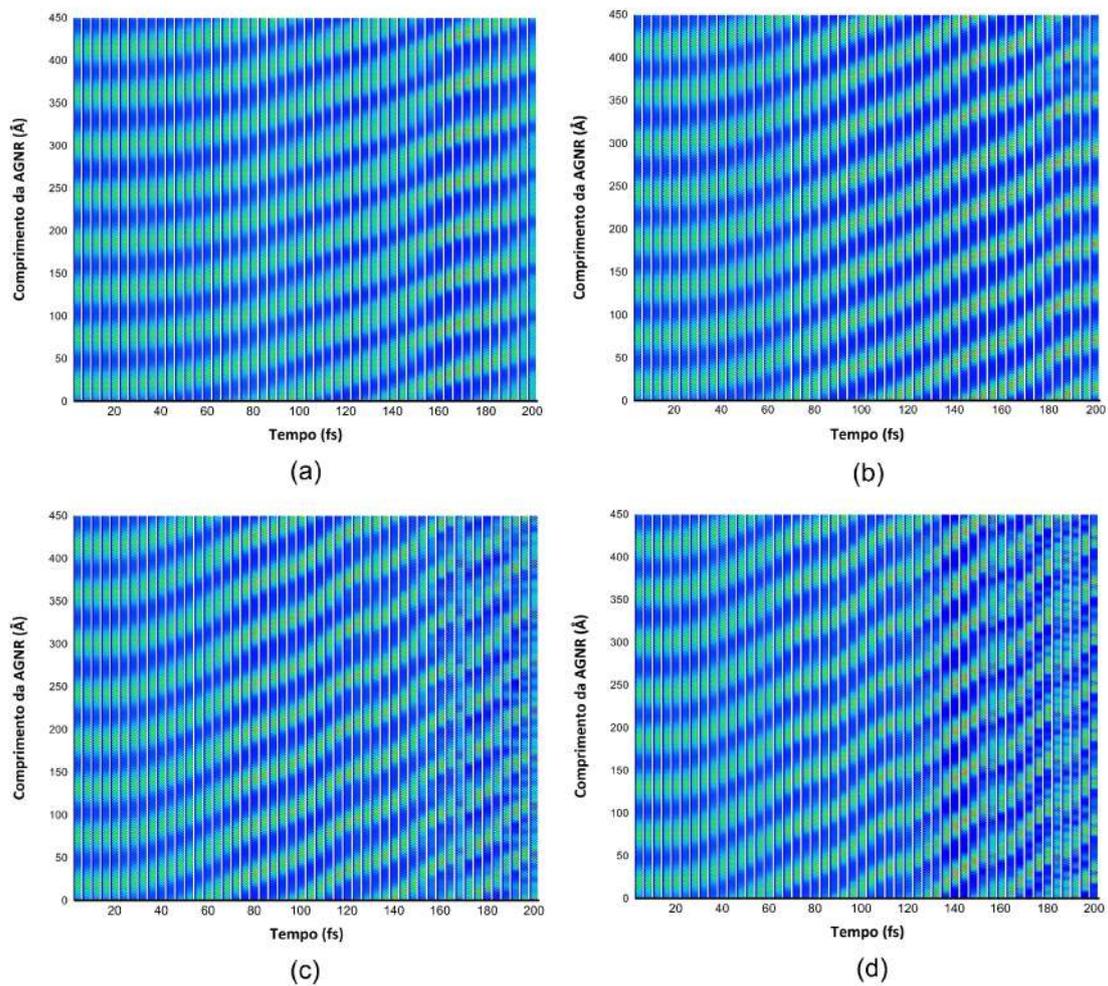


Figura 3.11: AGNR 4x300 com oito pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV/\text{Å}}$, (b) $1,2 \text{ mV/\text{Å}}$, (c) $1,8 \text{ mV/\text{Å}}$ e (d) $2,4 \text{ mV/\text{Å}}$.

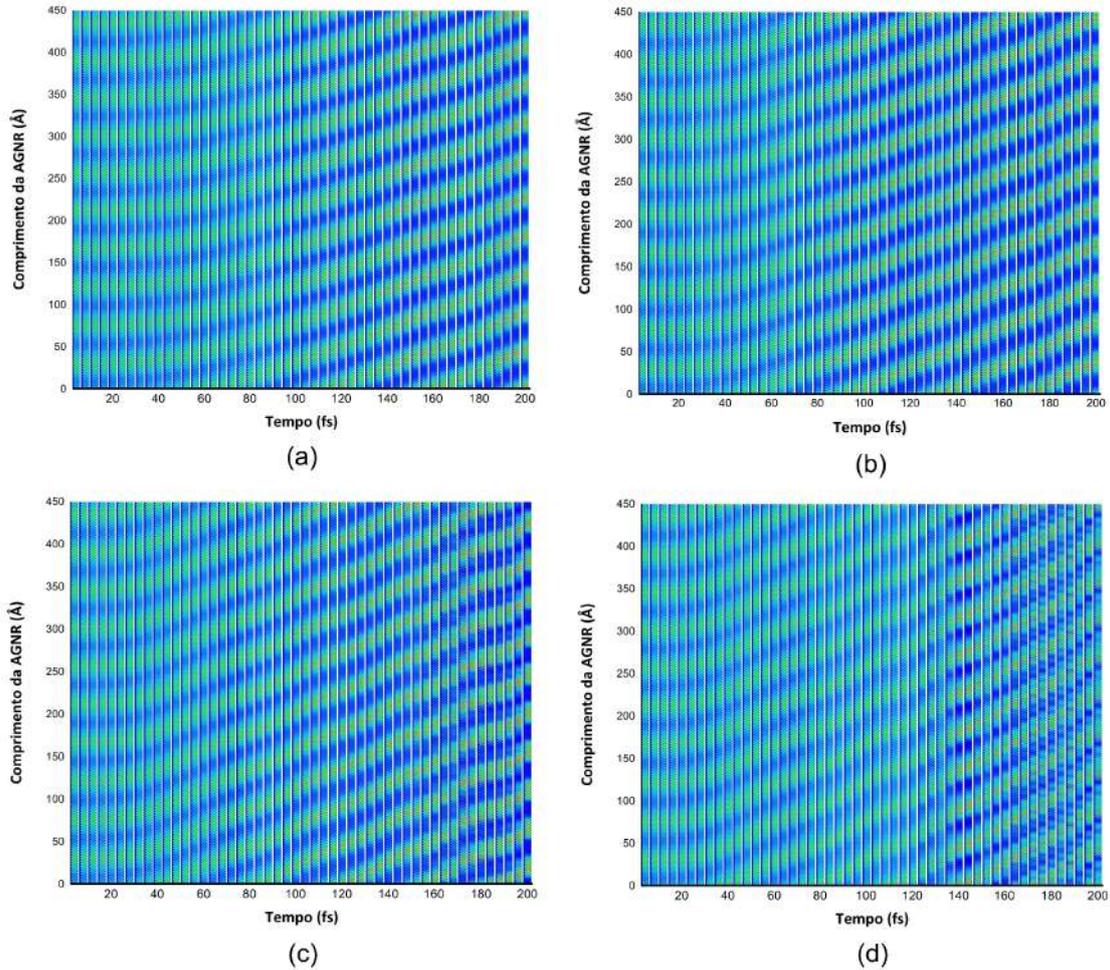


Figura 3.12: AGNR 4x300 com dez pólarons e intensidade de campo (a) $0,60 \text{ mV/\AA}$, (b) $1,2 \text{ mV/\AA}$, (c) $1,8 \text{ mV/\AA}$ e (d) $2,4 \text{ mV/\AA}$.

Os painéis apresentados nas figuras desta seção mostram uma dependência entre a mobilidade e a intensidade do campo, evidenciada pela velocidade com que o pólaron percorre a nanofita. Logicamente, neste caso o termo velocidade remete a interpretação qualitativa dos gráficos que compõe cada um dos painéis. Este resultado era esperado, uma vez que um aumento na intensidade do campo deve promover uma maior aceleração no movimento das quasipartículas.

Em relação ao número de pólarons em uma mesma nanofita e a influência na estabilidade destas quasipartículas, os resultados apresentados nos painéis sugerem que quando mais de um pólaron são considerados nos sistemas existe uma inter-

ferência entre eles, evidenciada pela alteração no movimento de pelo menos uma das quasipartículas através da nanofita e também pelo desprendimento de parte da carga das quasipartículas, conforme podemos observar nas Figuras 3.3, 3.4, 3.8 e 3.9. O que os resultados apresentados nestas figuras nos permitem inferir também é que a perturbação na estabilidade das quasipartículas, provocados pela interação entre elas, são potencializados pelo aumento da intensidade do campo.

O aumento da quantidade de quasipartículas em uma mesma nanofita provocam um efeito contrário, ou seja, quando vários pólarons são considerados em um dado sistema a estabilidade das quasipartículas tende a aumentar. Os painéis apresentados nas Figuras 3.6, 3.7, 3.11 e 3.12 corroboram com estas conclusões, onde os casos com mais de sete pólarons são considerados. Os resultados sugerem que o aumento no número de pólarons e a competição entre eles levam a um aumento na estabilidade destas quasipartículas. Estes resultados nos permitem concluir que mais importante do que a quantidade de pólarons em uma nanofita é a densidade destas quasipartículas em relação ao comprimento da nanofita.

A fim de sintetizar os resultados no que se refere à densidade de pólarons, plotamos a densidade de ocupação de pólarons através do comprimento da nanofita em função da quantidade total de sítios para este comprimento, conforme apresentado na Figura 3.13. Esta densidade de ocupação foi definida como

$$\lambda_p = \frac{N \times L_p}{L_C} \quad (3.1)$$

onde N representa o número de pólarons, L_p o comprimento médio de cada um dos pólarons e L_C o comprimento da nanofita em questão. Como fora mostrado nas Figuras 3.1 e 3.2 para as cadeias menores não é possível definir a presença de um polaron no sistema, uma vez que a carga se espalha por toda a cadeia. O aumento no comprimento da nanofita permite que mais pólarons sejam acomodados no sistema. Como a localização de carga das quasipartículas aumenta, pode-se ver que a densidade definida, isto é, uma medida relativa de quão ocupada fica a nanofita, diminui. Naturalmente, espera-se que uma tendência de saturação ocorra. A Figura 3.13 mostra que tal equilíbrio é alcançado para densidades relativas menores que

50%.

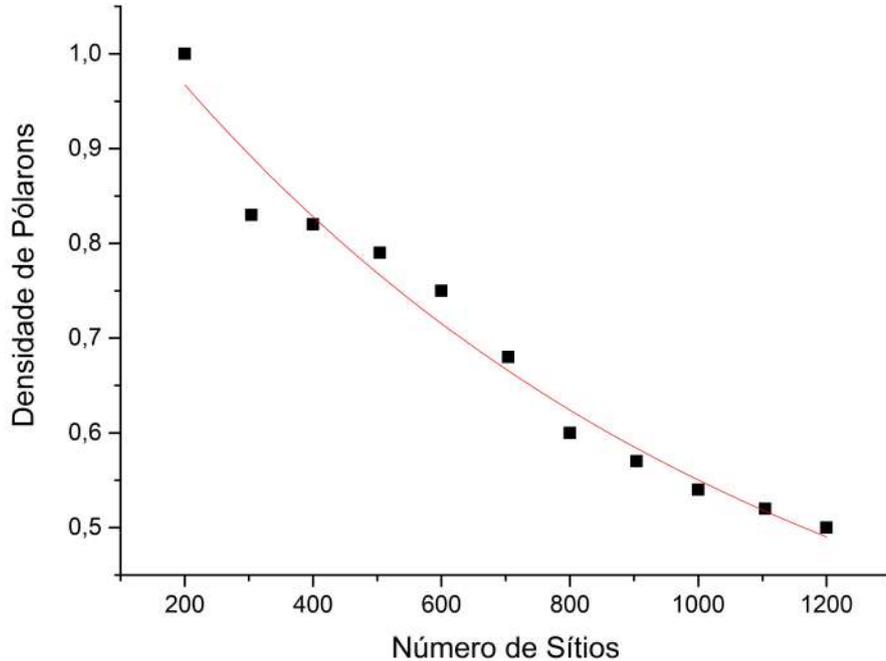


Figura 3.13: Densidade de ocupação de pólarons em função do número de sítios

3.3 Velocidade Média

Além de investigar qual a influência na estabilidade, foi feito um estudo da influência da densidade de pólarons na velocidade média destas quasipartículas. Foram consideradas também diferentes intensidades de campo, a fim de enriquecer e complementar o estudo. Na Figura 3.14 temos o gráfico da velocidade média em função do número de quasipartículas para a AGNR 3x300 e na Figura 3.15 temos um gráfico com as mesmas variáveis para a AGNR 4x300.

Na Figura 3.14 temos os resultados para a AGNR 3x300. No gráfico vemos regiões em que o comportamento da velocidade média é diferente. Para as maiores intensidades de campo consideradas, principalmente para as intensidades de campo iguais a $1,8 \text{ mV/\text{Å}}$ e $2,4 \text{ mV/\text{Å}}$, a velocidade média diminui consideravelmente com o aumento da densidade de pólarons na nanofita. Para os casos com uma alta densidade de quasipartículas o comportamento é sensivelmente diferente, mas ainda

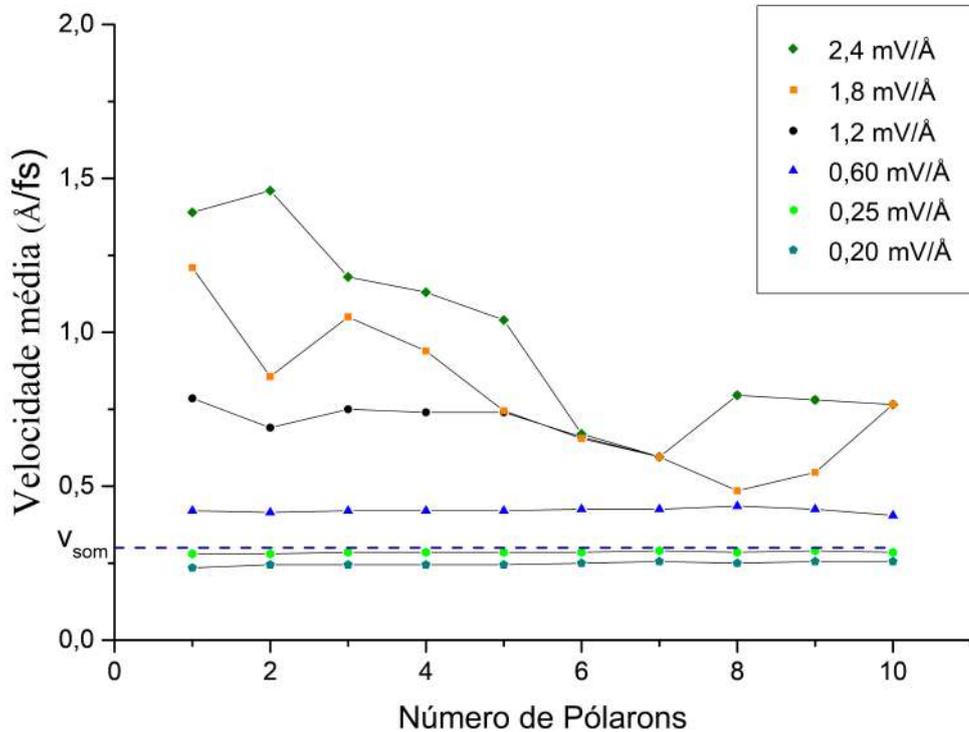


Figura 3.14: Velocidade média do pólaron em função do número de quasipartículas para a AGNR 3x300. Foram consideradas diferentes intensidades de campo.

assim a velocidade média é menor quando comparada ao caso inicial. Para os casos em que a intensidade do campo é menor ou igual a $0,60 \text{ mV}/\text{Å}$ a variação da velocidade com o aumento do número de quasipartículas é muito pequena, praticamente imperceptível no gráfico.

A Figura 3.15 apresenta os resultados para a AGNR 4x300. Foram destacadas três regiões no gráfico. Na região C, onde temos as maiores intensidades de campo consideradas para este caso, os resultados são mais bem comportados quando comparados ao caso apresentado na Figura 3.14, relativos a nanofita 3x300. Neste caso fica ainda mais evidente uma oscilação da velocidade média dos pólarons com o aumento da densidade de quasipartículas, o que está associado à diminuição na estabilidade discutida na seção anterior. Nos três casos de maior densidade considerados, observamos uma diminuição na velocidade média dos pólarons de forma praticamente

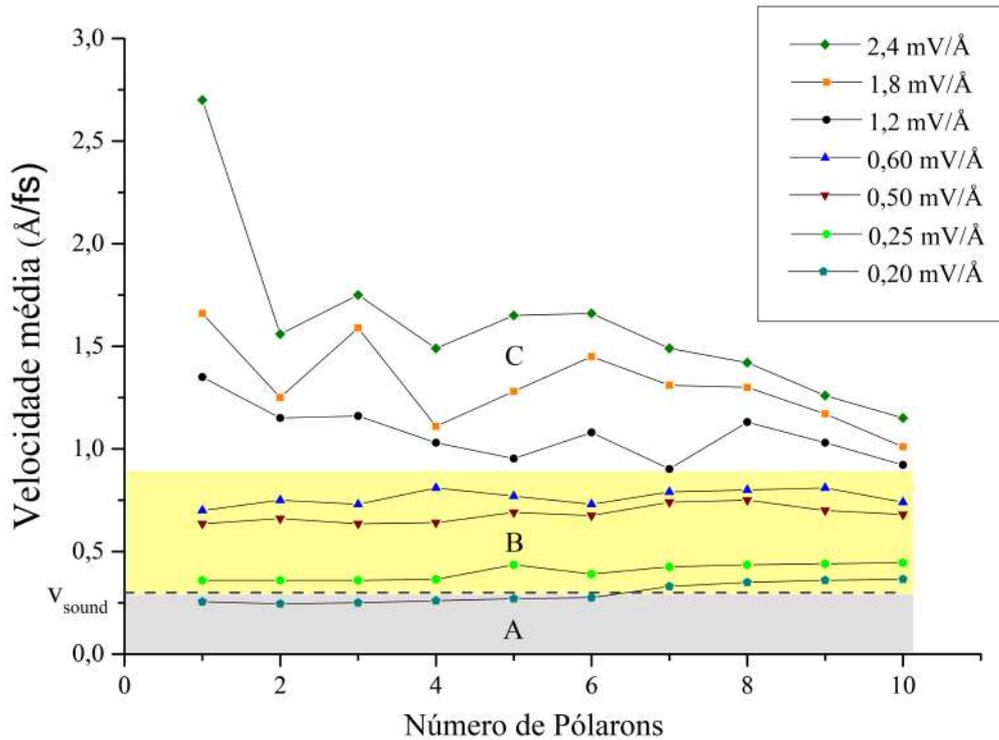


Figura 3.15: Velocidade média do pólaron em função do número de quasipartículas para a AGNR 4x300. Foram consideradas diferentes intensidades de campo.

linear, o que também está relacionado a questão da estabilidade, quando a densidade destas quasipartículas no sistema é alta. Na região B a variação, apesar de bem menos acentuada em comparação aos resultados compreendidos na região C, é perceptível neste caso. Os resultados sugerem um leve acréscimo no valor da velocidade média, principalmente para as densidades intermediárias de quasipartículas no sistema. Na região A temos apenas o caso em que o campo tem intensidade igual a $0,20 \text{ mV}/\text{Å}$. É possível observar que há um acréscimo na velocidade média com o aumento do número de pólons na nanofita, inclusive com uma transição para a região B quando mais de seis pólons são considerados. Os resultados apresentados nas Figuras 3.14 e 3.15 mostram que além da dependência da velocidade com a intensidade do campo elétrico, existe também uma relação da velocidade com a densidade de quasipartículas. Os resultados obtidos para as AGNRs, quando mais de um pólaron são considerados nos sistemas, diferem dos resultados para cadeias

poliméricas, onde os autores verificaram que um aumento na densidade de quasipartículas implicava sempre em um aumento da velocidade média [43].

Finalmente, comparamos a velocidade média dos pólarons para os diferentes casos já discutidos com a velocidade do som no grafeno, que é de $0,30 \text{ \AA/fs}$ de acordo com o que fora proposto por Vos e coautores [64]. Na AGNR 3x300, conforme apresentado na Figura 3.14, vemos que apenas para os casos em que a intensidade do campo é de $0,20 \text{ mV/\AA}$ e $0,25 \text{ mV/\AA}$ a velocidade média dos pólarons é menor do que a velocidade do som, independente da quantidade de pólarons considerados na nanofita. Esta condição caracteriza o regime como subsônico ou acústico. Para as demais intensidades de campo a velocidade média dos pólarons é maior que a velocidade do som no grafeno, caracterizando o regime nestes casos como ultrassônico ou óptico. Nos casos considerados para a AGNR 4x300 vemos na Figura 3.15 que a velocidade média dos pólarons só é menor do que a velocidade do som quando a intensidade do campo é de $0,20 \text{ mV/\AA}$, caracterizando assim um regime acústico, sendo que quando mais de seis pólarons são considerados acontece uma transição de regime, ou seja, a velocidade média dos pólarons ultrapassa a velocidade do som. Para as demais intensidades de campo consideradas a velocidade média dos pólarons é maior do que a velocidade do som, caracterizando assim um regime óptico. Johansson e Stafström [23] obtiveram resultados semelhantes para polímeros conjugados, onde observaram um regime acústico para campos de baixa intensidade e uma transição de regime com o aumento da intensidade do campo.

Capítulo 4

Acoplamento Spin-Órbita

O transporte de carga em condutores orgânicos é mediado por quasipartículas, com particular importância para os pólarons. No capítulo anterior foram apresentados os resultados das simulações onde vários pólarons foram considerados no sistema. Os estudos apresentados neste capítulo tiveram o objetivo de investigar qual a influência do acoplamento spin-órbita (SO) na dinâmica de um pólon em AGNRs de diferentes famílias [50], o que até então necessitava de uma investigação mais detalhada. Logicamente, nestes estudos as interações elétron-rede continuaram sendo consideradas, com a constante de acoplamento elétron-fônon (α) igual a 4.1 eV/Å [30, 71]. O presente estudo teve como objetivo fornecer uma compreensão física profunda sobre a configuração dos portadores de carga nas AGNRs e o impacto dessas propriedades no mecanismo de transporte de carga nesses sistemas.

4.1 Inclusão do acoplamento SO no modelo

A fim de considerar os efeitos do acoplamento SO na dinâmica de pólarons em nossos sistemas, o modelo deve ser alterado, ou seja, é necessário incluir um termo no Hamiltoniano do modelo (equação 2.7) introduzindo assim o acoplamento SO. Este termo pode ser escrito como

$$H_{so} = i \sum_{\langle j,l \rangle, s, s'} (t_{so} \xi_{j,l} C_{j,s}^\dagger s_z C_{l,s'}) \quad (4.1)$$

onde se tem o parâmetro $\xi = 1$ para a interação SO antihorária quando o sítio j pertence a sub rede A e $\xi = -1$ com a interação SO horária quando o sítio j está localizado na sub rede B. Em relação ao acoplamento SO, a interação com os primeiros vizinhos é desprezível. Portanto, a interação com os segundos vizinhos é considerada na parte do Hamiltoniano relativa ao acoplamento SO (equação 4.1), em que o índice l percorre os segundos vizinhos de um determinado sítio. t_{so} é o termo de *hopping* devido ao acoplamento spin-órbita e s_z a matriz de Paulin. Em nossas simulações definimos $t_{so} = 0, 10t_0$ o que está de acordo com a literatura [28].

4.2 Distribuição de carga nas AGNRs

A primeira parte do estudo consistiu em verificar qual seria a influência do acoplamento SO na distribuição de carga nos nossos sistemas, comparando os resultados com os casos em que esta interação é negligenciada. As simulações foram construídas considerando nanofitas das três famílias de AGNRs, a fim de que o estudo fosse o mais profundo e completo possível.

As AGNRs da família $3p + 2$ não possuem *gap*, apresentando um comportamento metálico [16, 13]. Nestes sistemas a carga é delocalizada, se distribuindo ao longo de todo o comprimento da nanofita de forma homogênea e, logicamente, não teremos uma concentração de carga característica de uma quasipartícula, que são as estruturas fundamentais ao transporte de carga em semicondutores orgânicos. Estes resultados haviam sido obtidos sem que os efeitos do acoplamento SO fossem considerados, utilizando inclusive a mesma metodologia com que os resultados apresentados nesta tese foram obtidos [13]. Com relação às nanofitas desta família o objetivo era o de investigar se o acoplamento SO levaria a uma alteração na estrutura eletrônica do sistema e conseqüentemente se teríamos a presença de um pólaron no sistema. A Figura 4.1 mostra lado a lado os dois casos, ou seja, quando o acoplamento SO é negligenciado (a) e quando o acoplamento é considerado (b). Além disto vemos

também na figura dois resultados experimentais. O resultado apresentado na Figura 4.1(b) mostra que neste caso o acoplamento SO não provoca alterações na distribuição de carga, quando comparado ao caso em que o acoplamento SO é negligenciado (Figura 4.1(a)). Interessante ressaltar que os resultados experimentais obtidos por STM apresentados na Figura 4.1(c) [72] e na parte de baixo da Figura 4.1(d) [20], assim como o resultado utilizando DFT, parte de cima da Figura 4.1(d), corroboram com os resultados obtidos nas nossas simulações, o que contribui para comprovar a qualidade do modelo utilizado.

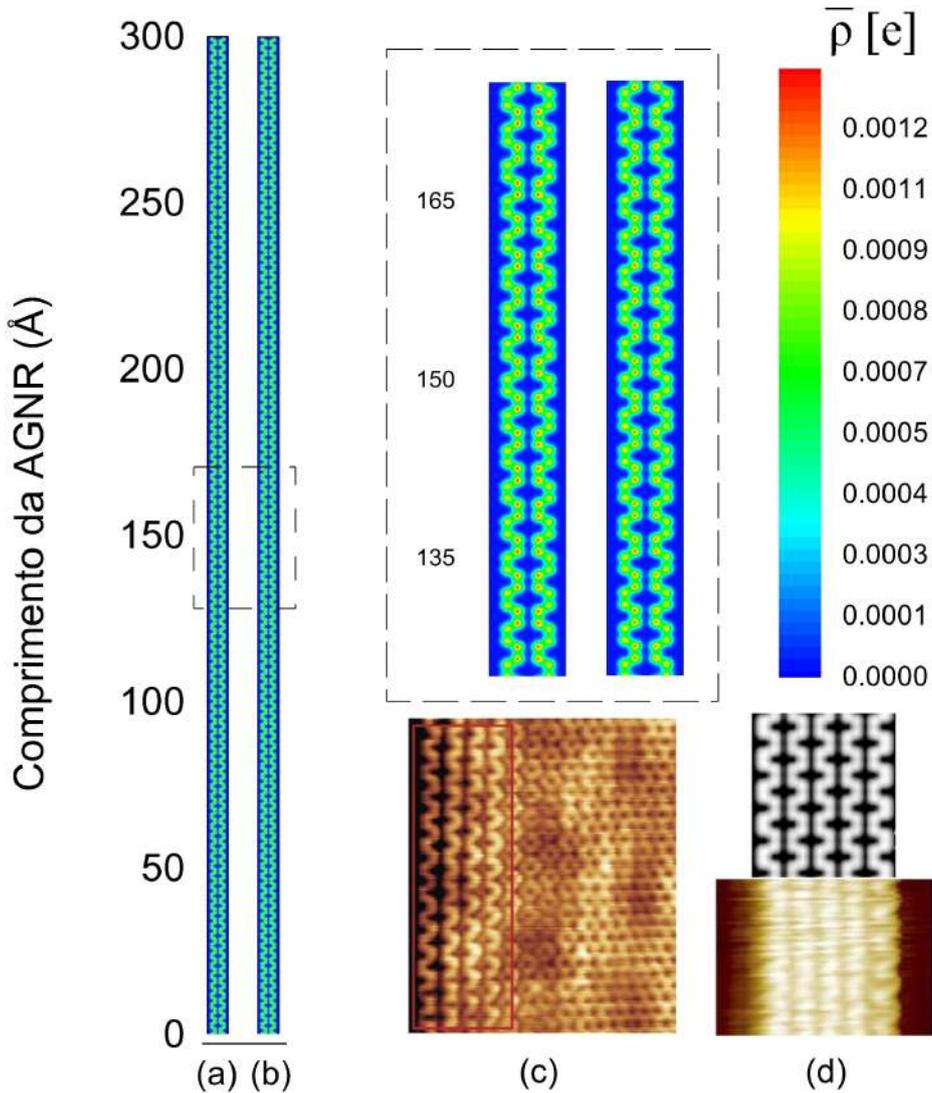


Figura 4.1: Distribuição de carga em uma AGNR 5x200: (a) sem e (b) com acoplamento SO. (c) resultado experimental reproduzido da referência [72] e (d) resultado experimental e de cálculos DFT reproduzido da referência [20].

Na Figura 4.2 temos a comparação entre o caso sem e com o acoplamento SO para a AGNR com três átomos dispostos ao longo da largura da nanofita, sistema que pertence a família 3p. Pelas ampliações mostradas na figura vemos que quando o acoplamento é considerado a carga tende a se concentrar um pouco mais quando comparado ao caso sem o acoplamento SO. Isto se deve ao acréscimo no acoplamento entre os componentes do sistema introduzido pela interação SO. Fica evidente na Figura 4.2 que esta maior localização de carga faz com que o pólaron ocupe uma menor quantidade de sítios em comparação com o caso sem o acoplamento. Estes resultados permitem concluir que, neste sistema, o acoplamento SO contribui para uma maior estabilidade da quasipartícula.

Além das nanofitas da família 3p as nanofitas da família $3p + 1$ apresentam comportamento semiconductor. As simulações foram repetidas considerando uma nanofita com sete átomos formando a largura da nanofita. A Figura 4.3 mostra a comparação entre o sistema sem e com o acoplamento SO para este sistema. Na Figura 4.3(a) vemos um resultado semelhante ao que vimos na Figura 4.2 diferenciando apenas em como a carga se distribui em relação à largura da nanofita. O acoplamento SO quando considerado neste caso provoca uma alteração sensível na forma com que a carga se distribui em relação ao comprimento da nanofita, conforme mostrado na Figura 4.3(b), onde é possível observar claramente três centros de carga bem definidos. Em cada um destes centros de carga temos uma maior localização de carga em relação a localização de carga média na nanofita quando o acoplamento SO não é considerado.

Os resultados para a distribuição de carga nas AGNR-3 e AGNR-7 permitem concluir que o acoplamento SO modifica a localização de carga nas nanofitas semiconductoras, mas a natureza da alteração na localização de carga depende da largura da AGNR e a qual família ela pertence, pois a mudança na geometria da nanofita afeta o acoplamento entre carga e spin diferentemente. Portanto, o acoplamento SO leva inevitavelmente a uma alteração em alguma propriedade dos portadores de cargas das nanofitas semiconductoras.

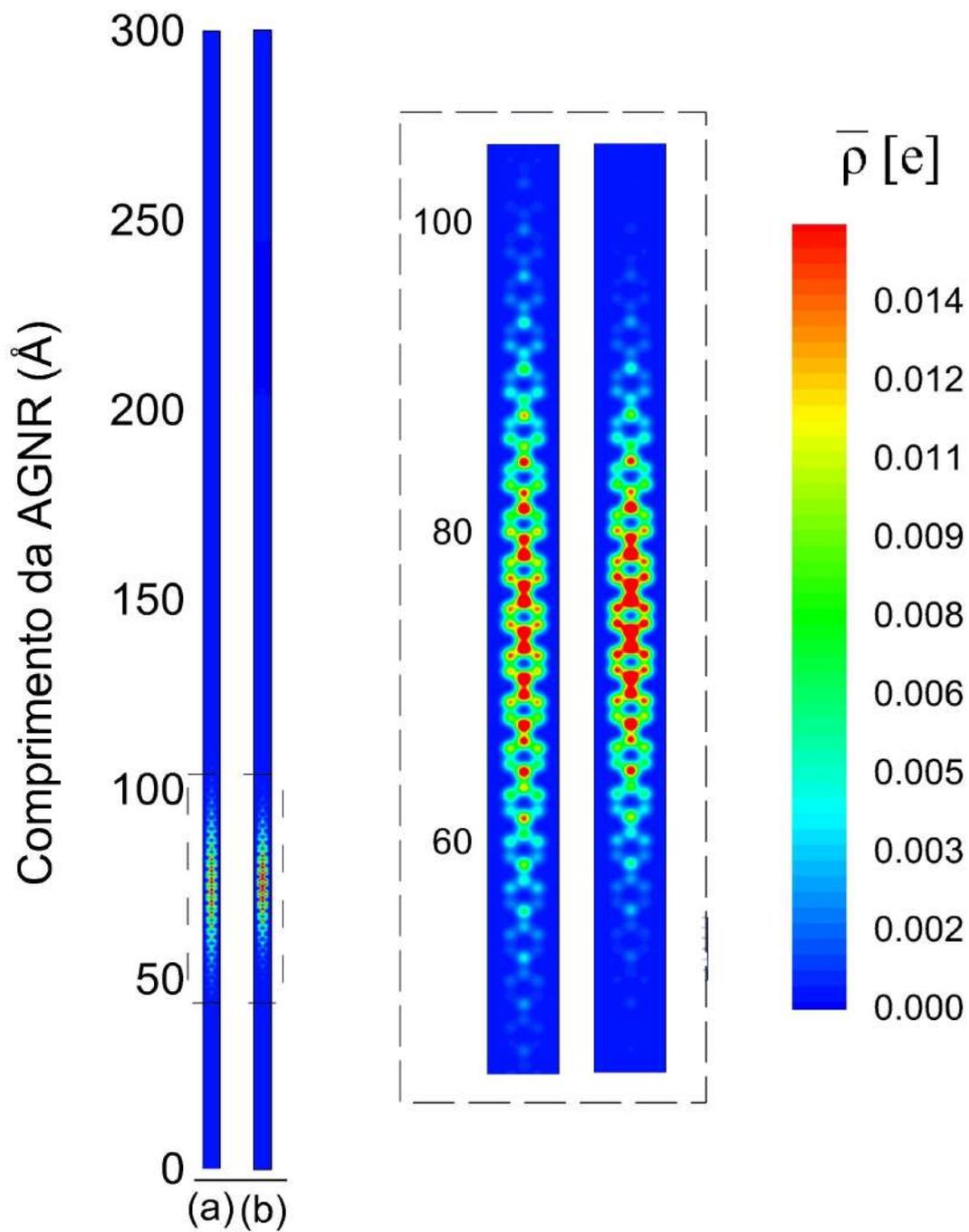


Figura 4.2: Distribuição de carga em uma AGNR 3x200: (a) sem e (b) com acoplamento SO.

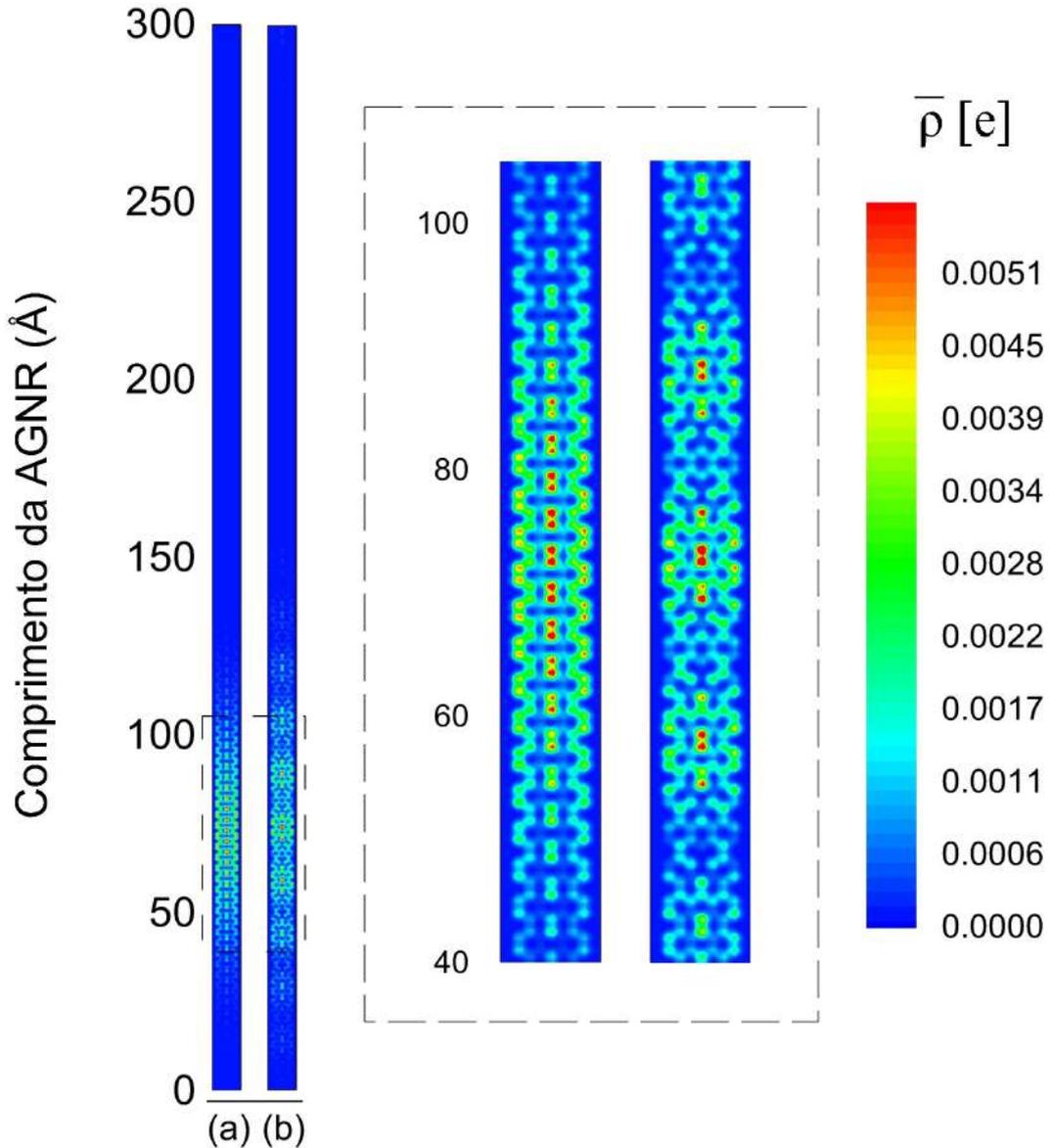


Figura 4.3: Distribuição de carga em uma AGNR 7x200: (a) sem e (b) com acoplamento SO.

4.3 Dinâmica de carga nas AGNRs

Na seção anterior investigamos como a localização de carga é influenciada pelo acoplamento SO em nanofitas das famílias $3p$ e $3p + 1$. Nesta seção temos os resultados da dinâmica de carga para as AGNRs com quatro e sete átomos de

largura, comparando os casos sem e com o acoplamento SO. Em todos os casos o campo elétrico foi orientado ao longo do comprimento das nanofitas e a intensidade do campo foi definida em $1,2 \text{ mV}/\text{Å}$. Conforme já citado no capítulo 2, este campo é ligado adiabaticamente pois do contrário a integridade da quasipartícula, assim como do sistema, seriam comprometidas.

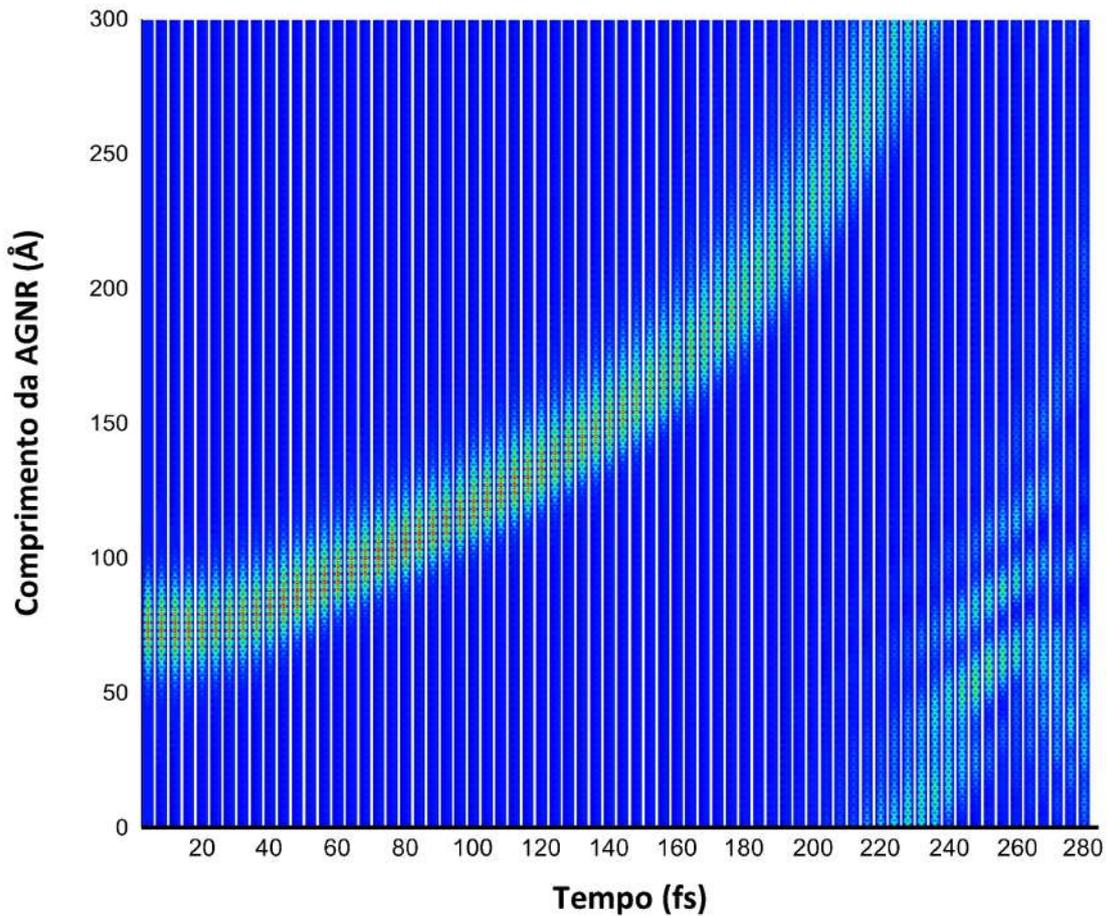


Figura 4.4: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 3x200 sem acoplamento SO.

Na Figura 4.4 temos a dinâmica de carga para a nanofita com 3 átomos na largura sem considerar o acoplamento SO e na Figura 4.5 o mesmo sistema só que considerando o acoplamento. Em ambos os casos o comportamento do portador de carga é semelhante, em resposta ao campo elétrico aplicado. Como podemos ver nas Figuras 4.4 e 4.5 após aproximadamente 30 fs o pólaron é acelerado na direção de aplicação do campo. Na Figura 4.5 vemos que a maior localização de carga quando o acoplamento SO é considerado, conforme discutido na seção anterior e mostrado na Figura 4.2, é mantida durante toda a simulação, ou seja, o campo elétrico e a

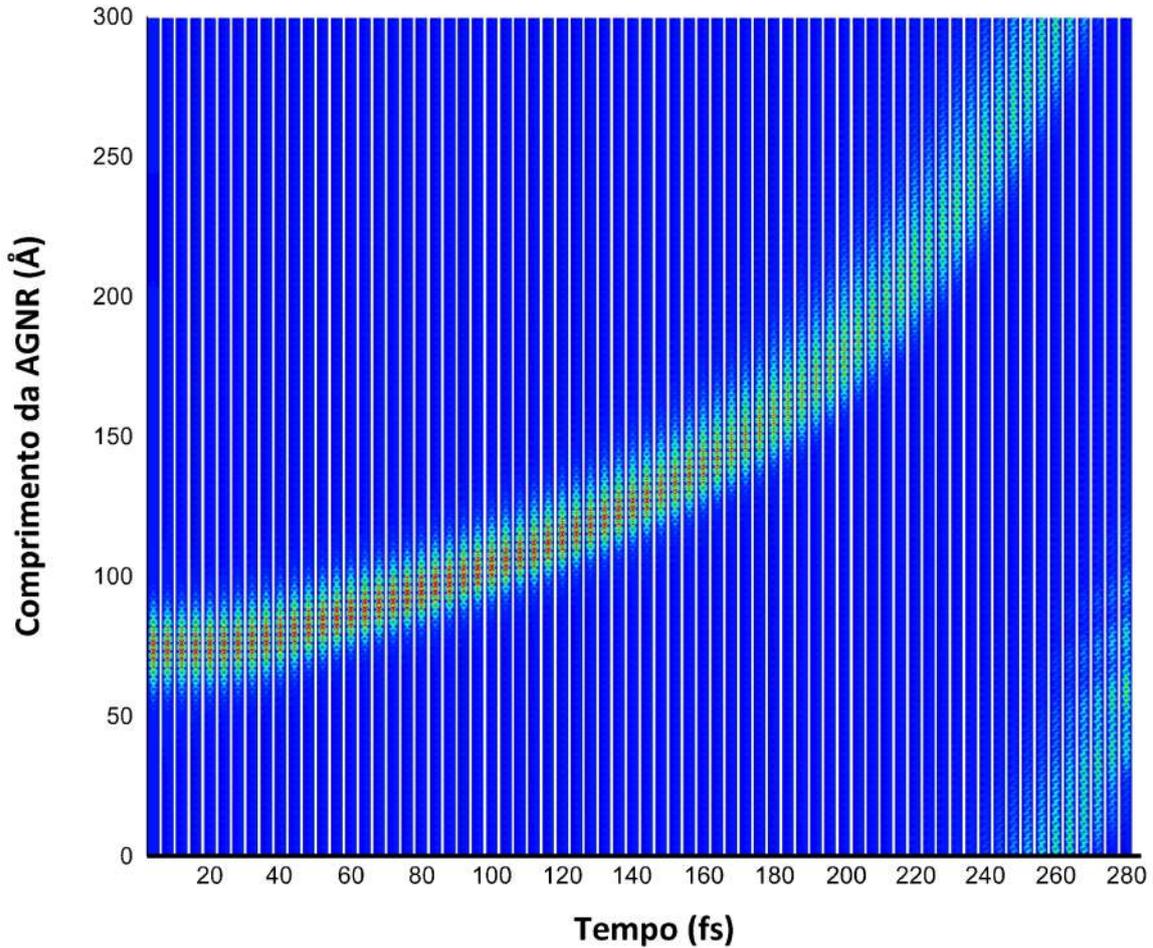


Figura 4.5: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 3x200 com acoplamento SO.

dinâmica de carga não desestabilizaram o sistema. Podemos concluir que o acoplamento SO dá origem a um pólaron de natureza diferente quando comparado ao caso em que este acoplamento não é considerado. A comparação entre os resultados com e sem acoplamento SO mostram que a velocidade média do pólaron é menor quando o acoplamento é considerado. Na Figura 4.4 vemos que o pólaron percorre 225 Å em aproximadamente 220 fs enquanto na Figura 4.5, onde o acoplamento SO é considerado, são necessários aproximadamente 260 fs. Este resultado está diretamente relacionado com o grau de localização de carga no sistema, ou seja, quanto menor a localização de carga maior a velocidade média, um fato amplamente explorado e difundido na literatura [60, 24]. A diminuição na velocidade média da quasipartícula quando o acoplamento SO é considerado indica um aumento na estabilidade da

quasipartícula, corroborando com o que fora discutido na seção anterior.

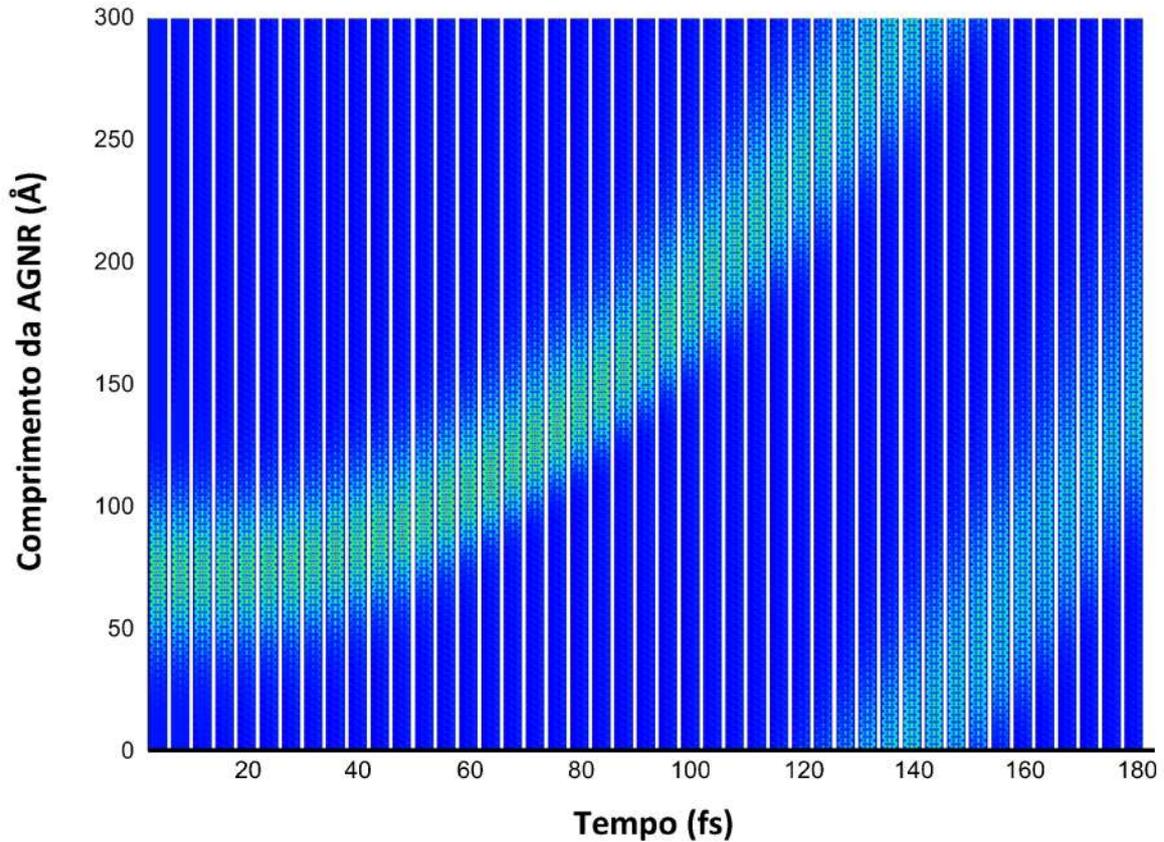


Figura 4.6: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 7x200 sem acoplamento SO.

Na seção anterior vimos que o acoplamento SO provoca uma alteração no padrão de distribuição de carga do pólaron na AGNR-7. A Figura 4.6 apresenta a evolução temporal do portador de carga para o caso em que o acoplamento não é considerado, enquanto a Figura 4.7 mostra a dinâmica de carga para o caso em que o acoplamento SO é considerado. Como podemos ver na Figura 4.7, o novo padrão de distribuição de carga produzido pela introdução do acoplamento no sistema se mantém durante toda a simulação, ou seja, se mantém quando um campo elétrico está atuando no sistema, resultado semelhante ao observado no caso anterior. Comparando as Figuras 4.6 e 4.7, vemos que não existe uma diferença considerável entre a velocidade média do pólaron nas duas situações. Isto se deve ao fato de que para este sistema, apesar da distribuição de carga ser completamente diferente quando o acoplamento é considerado, a localização de carga ocupa praticamente a mesma porção em relação

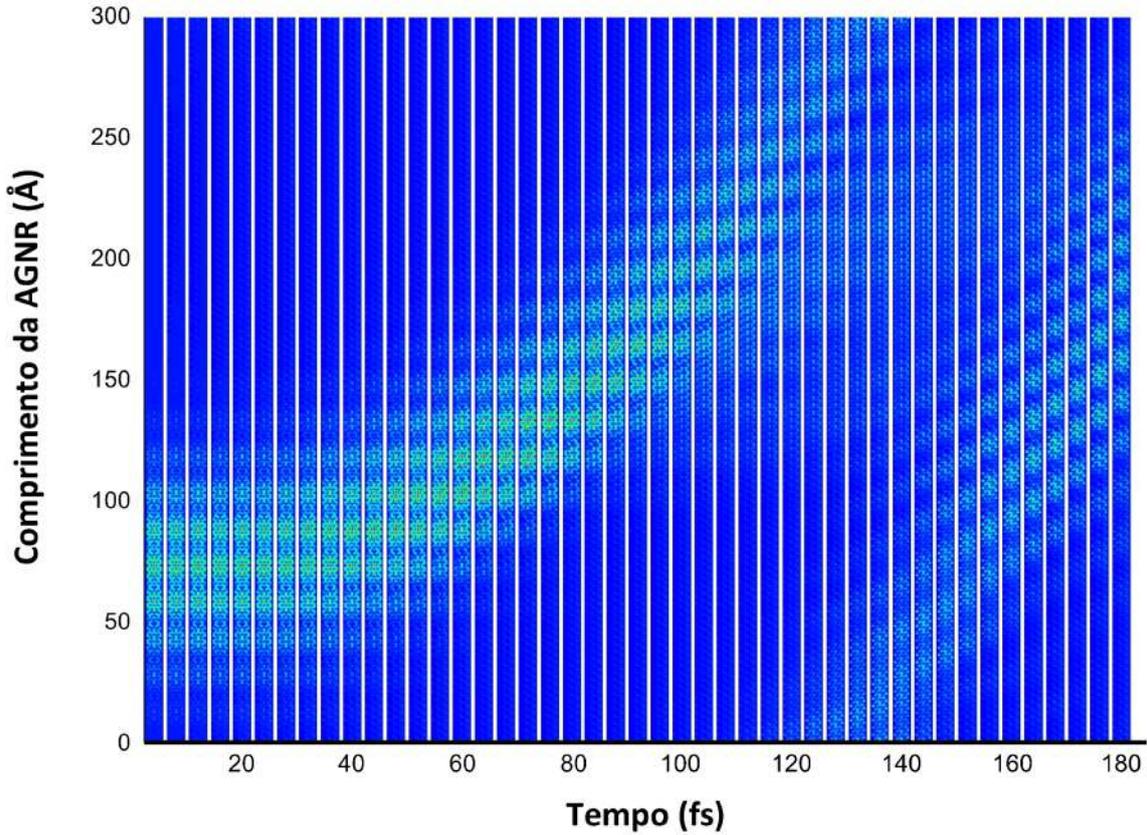


Figura 4.7: Dinâmica de um pólaron em uma AGNR 7x200 com acoplamento SO.

ao comprimento da nanofita, seja com ou sem o acoplamento SO.

Os resultados apresentados permitem concluir que a inclusão do acoplamento SO provoca uma alteração na natureza geral do pólaron. Isto não significa que necessariamente haverá alteração na forma da distribuição de carga ou no tamanho médio do polaron, a natureza desta alteração está vinculada a qual família a nanofita pertence, uma vez que a mudança na geometria altera o acoplamento entre carga e spin de forma diferente. Portanto, o acoplamento provoca alterações nas propriedades do portador de carga, a medida que ao ser considerado no sistema promove alterações na natureza destes portadores.

4.4 Gap de energia

Este estudo foi finalizando avaliando como a inclusão do acoplamento SO no nosso modelo modifica a distribuição dos níveis de energia. Para tanto, estudamos o *gap* de energia HOMO-LUMO para todos os casos considerados neste capítulo. A Figura 4.8 mostra uma comparação entre o *gap* de energia HOMO-LUMO para as nanofitas das três famílias, considerando os casos sem e com o acoplamento. Notamos na Figura 4.8 que acontece sempre uma mudança no *gap* de energia quando o acoplamento é considerado. Este resultado era esperado, a partir do que fora discutido nas seções anteriores. Além disso, constatamos que a direção com que esta modificação acontece, aumentando ou diminuindo o *gap* de energia, está relacionada a qual família a AGNR em estudo pertence. Tal modificação é a manifestação da alteração na natureza do pólaron, conforme discutido na seção anterior.

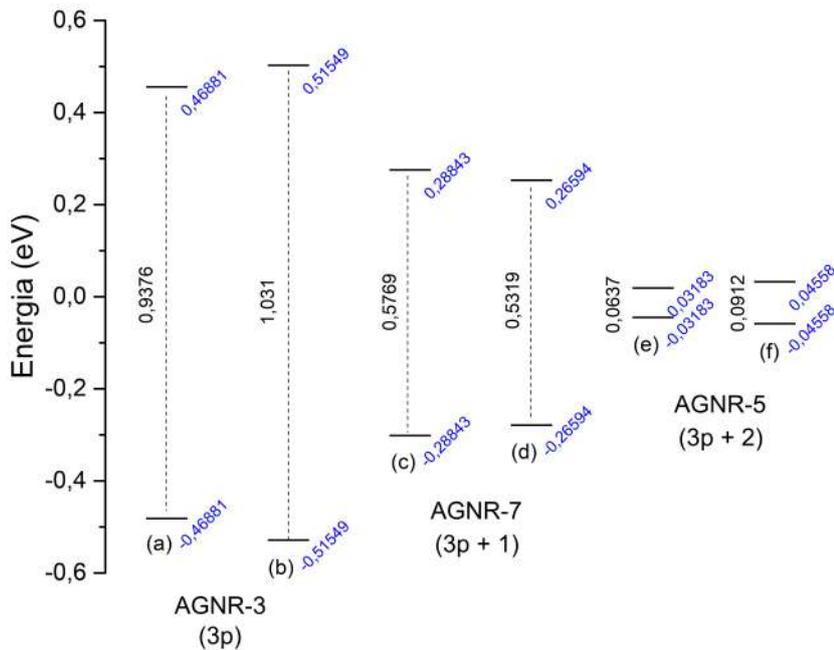


Figura 4.8: Comparação entre *gaps* de energia HOMO-LUMO para todos os casos considerados neste capítulo, onde (b), (d) e (f) se referem aos casos com acoplamento SO.

Capítulo 5

Bipólaron em Nanofitas de Grafeno Armchair

Nos capítulos anteriores foram apresentados os resultados das simulações considerando um (capítulo 4) ou mais pólarons (capítulo 3) presentes nas AGNRs. Outra quasipartícula importante é o Bipólaron. Estudos com bipólarons em polímeros conjugados mostraram que estas quasipartículas são mais estáveis em comparação com os pólarons [58] e também que a formação destas quasipartículas é favorável do ponto de vista energético, uma vez que a energia de formação de um bipólaron é menor do que a energia de formação de um par de pólarons [58, 46]. Mais recentemente, pesquisas experimentais mostraram que a concentração de bipólarons na interface de eletrodos com semicondutores orgânicos é maior do que se acreditava até então [14]. Neste capítulo apresento os resultados das simulações com nanofitas das famílias $3p$ e $3p + 1$ considerando a presença de um bipólaron. Além disto, foi avaliada a dinâmica de carga quando temos nas nanofitas um pólon e um bipólaron para o mesmo conjunto de sistemas. Na maioria dos resultados apresentados as simulações foram feitas considerando a intensidade do campo em $1,2 \text{ mV/\AA}$, sendo variável apenas na construção dos gráficos da velocidade em relação à intensidade do campo elétrico. Os resultados foram obtidos considerando a constante de acoplamento elétron-fônon (α) igual a 4.1 eV/\AA [30, 71].

5.1 Distribuição de Carga

A primeira parte das simulações com bipólarons em AGNRs consistiu em verificar suas características, principalmente em comparação com os resultados já conhecidos quando temos um pólaron no sistema. Na Figura 5.1(b) temos a distribuição de carga quando um bipólaron é considerado em uma AGNR 4x200, enquanto na Figura 5.2(b) temos o parâmetro de ordem para o comprimento de ligação.

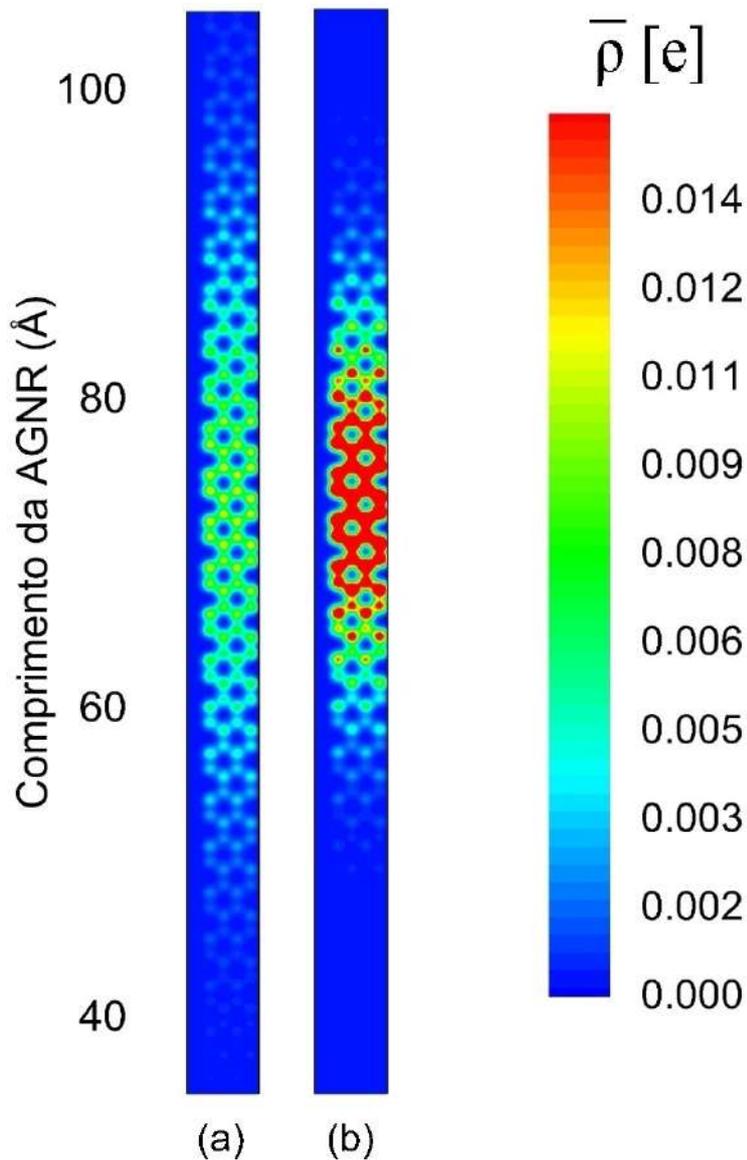


Figura 5.1: Distribuição de carga em uma AGNR 4x200: (a) com um pólaron e (b) com um bipólaron no sistema.

Ao compararmos a Figura 5.1(b) com a Figura 5.1(a), esta com um pólaron no sistema, vemos que a localização de carga é bem mais acentuada quando temos um bipólaron no sistema, que pode ser verificada tanto pela maior concentração de carga, evidenciada pela maior intensidade das cores, bem como a quantidade de sítios que a quasipartícula ocupa. Este resultado nos permite inferir que o bipólaron é uma quasipartícula mais estável em comparação com o pólaron, o que será ratificado pelos resultados apresentados nas próximas seções.

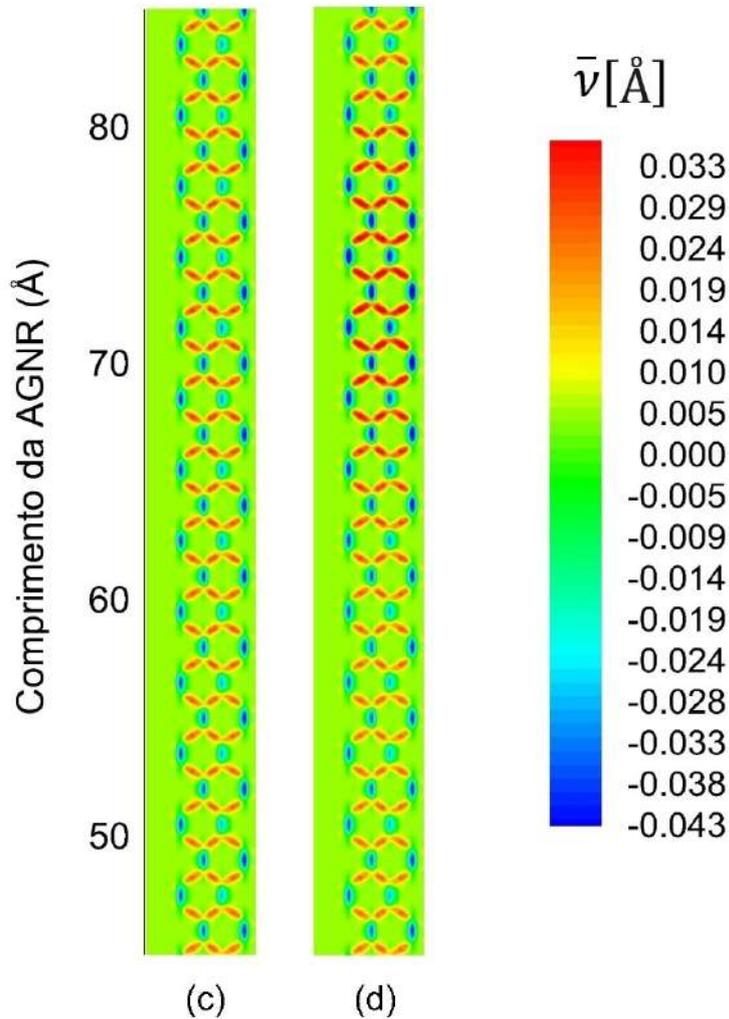


Figura 5.2: Parâmetro de Ordem do comprimento de ligação em uma AGNR 4x200: (a) com um pólaron e (b) com um bipólaron no sistema.

Na Figura 5.2 temos o parâmetro de ordem para o comprimento de ligação da

AGNR 4x200 com um pólaron (a) e com um bipólaron (b). Como esperado, fica bem mais evidente a deformação na rede quando um bipólaron é considerado no sistema, em comparação com um pólaron. Mais uma vez, a comparação dos resultados permite concluir que o bipólaron é uma quasipartícula mais estável em comparação com o pólaron.

5.2 Dinâmica de carga nas nanofitas de grafeno com um bipólaron

Nesta seção temos os resultados das simulações para a dinâmica de carga nas AGNRs quando consideramos a presença de um bipólaron nos sistemas. Conforme já discutido nos capítulos anteriores as nanofitas das famílias $3p$ e $3p+1$ são as mais importantes no que se refere a sistemas possíveis ao desenvolvimento de novos dispositivos semicondutores.

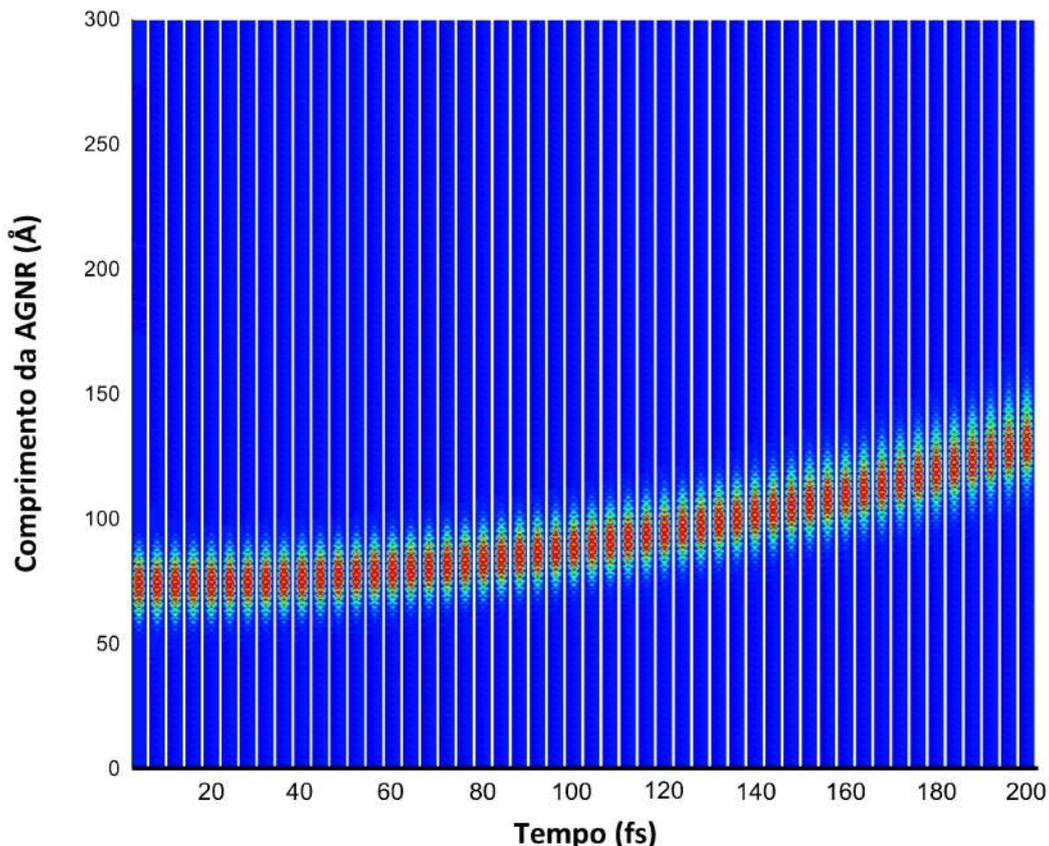


Figura 5.3: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 3x200.

Neste sentido, as simulações foram construídas considerando as AGNRs 3x200 e 9x200 da família 3p e as AGNRs 4x200 e 7x200 da família $3p + 1$. Os resultados para a dinâmica de carga nas AGNRs 3x200, 4x200, 7x200 e 9x200 são apresentados, respectivamente, nas Figuras 5.3, 5.4, 5.6 e 5.7.

Em primeira análise, os resultados apresentados nas Figuras 5.3, 5.4, 5.6 e 5.7 mostram que o bipólaron mantém a sua estabilidade durante toda a simulação, inclusive nos casos em que atravessa as condições de contorno. Assim como já havíamos observado nos casos com pólarons, a ação de um campo elétrico externo e a conseqüente dinâmica de carga não afetam substancialmente a estabilidade da quasipartícula.

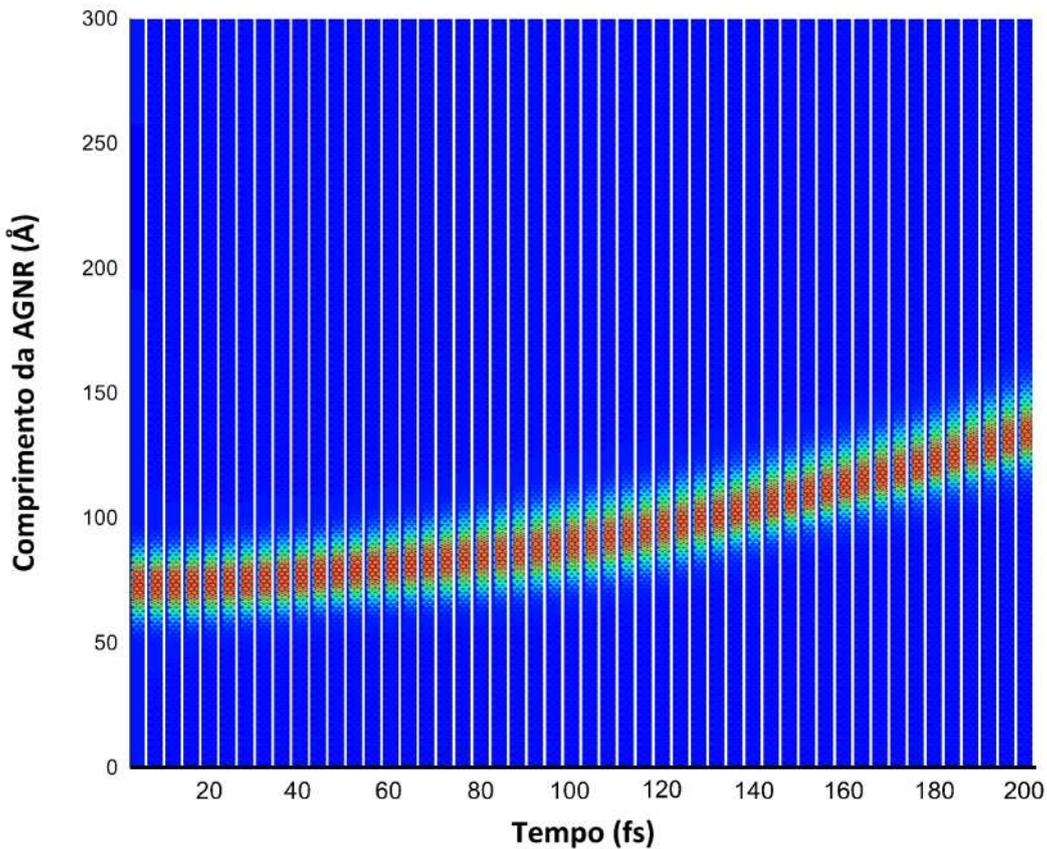


Figura 5.4: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 4x200.

Na Figura 5.4 temos a resposta do bipólaron à aplicação do campo elétrico no que se refere a carga vinculada a esta quasipartícula. Além da localização de carga, sabemos que a presença de uma quasipartícula nos semicondutores orgânicos leva

a uma deformação local na rede, conforme apresentado na Figura 5.2. Quando um campo elétrico externo é aplicado sobre o sistema não apenas a carga é acelerada, a deformação vinculada a esta carga, que define a quasipartícula, também é acelerada. A Figura 5.5 mostra uma ampliação de parte da AGNR 4x200 em que é possível verificar esta afirmação.

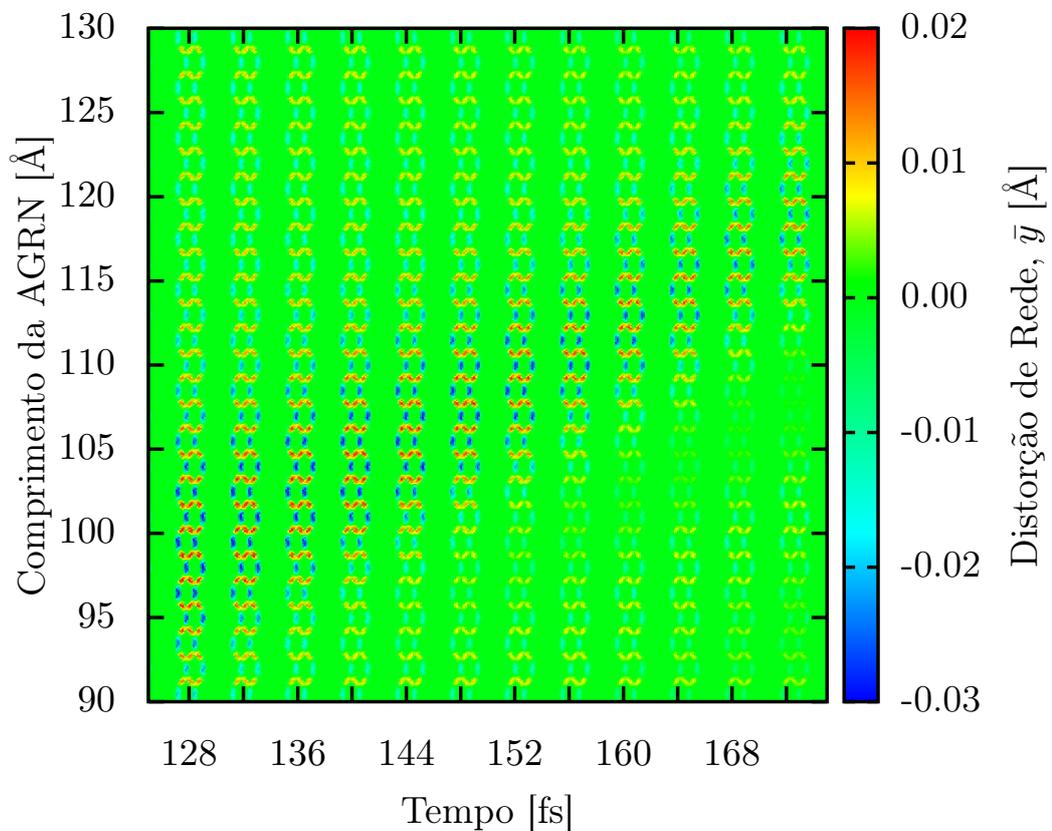


Figura 5.5: Evolução temporal da distorção na rede relativa a presença de um bipólaron em uma AGNR 4x200.

Analisando os gráficos desta seção podemos extrair também algumas informações sobre a velocidade média do bipólaron nos sistemas considerados. Ao compararmos os gráficos da dinâmica de carga para as AGNRs 3x200 e 4x200, Figuras 5.3 e 5.4 respectivamente, podemos concluir que a resposta à aplicação do campo é seme-

lhante, bem como o deslocamento da quasipartícula através da nanofita no intervalo de tempo considerado, com uma sutil diferença ao compararmos os resultados apresentados nos dois gráficos. Provavelmente, isto se deve ao fato de que a diferença entre as larguras das nanofitas é de apenas um sítio, o que as caracteriza como sendo de famílias diferentes, ou ao fato de que a distribuição de carga em relação à largura da nanofita para os dois sistemas é levemente diferente.

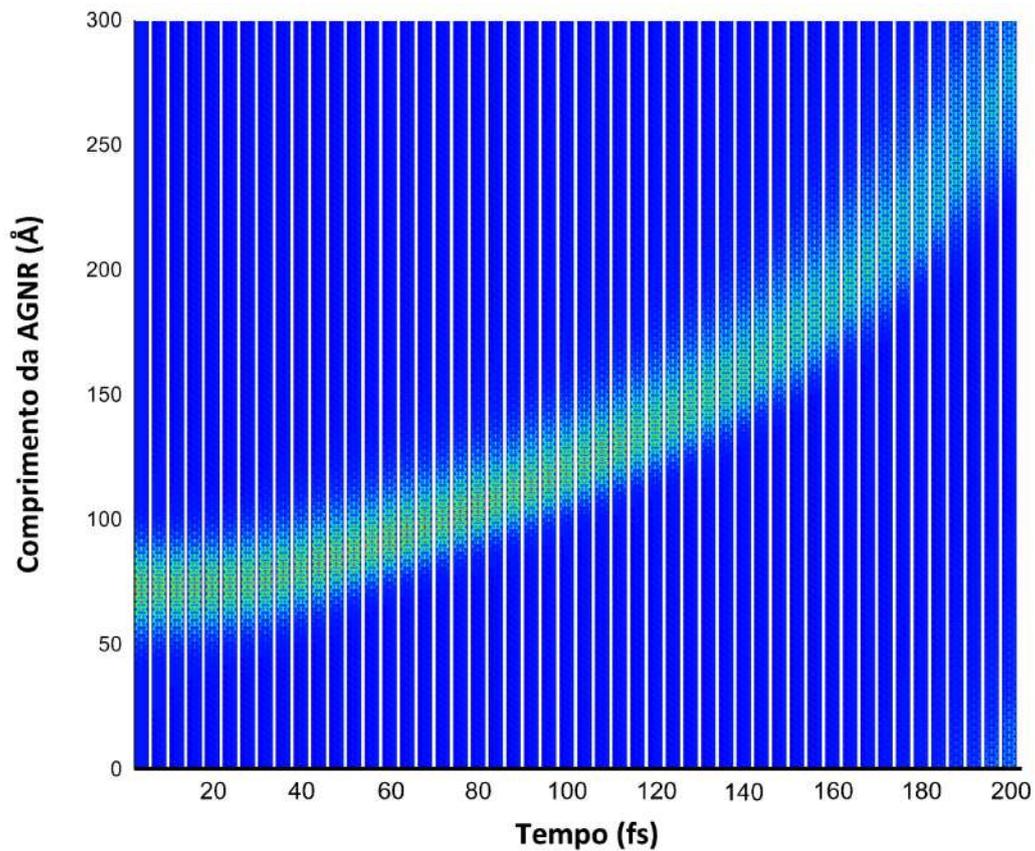


Figura 5.6: Dinâmica de um bipolaron em uma AGNR 7x200.

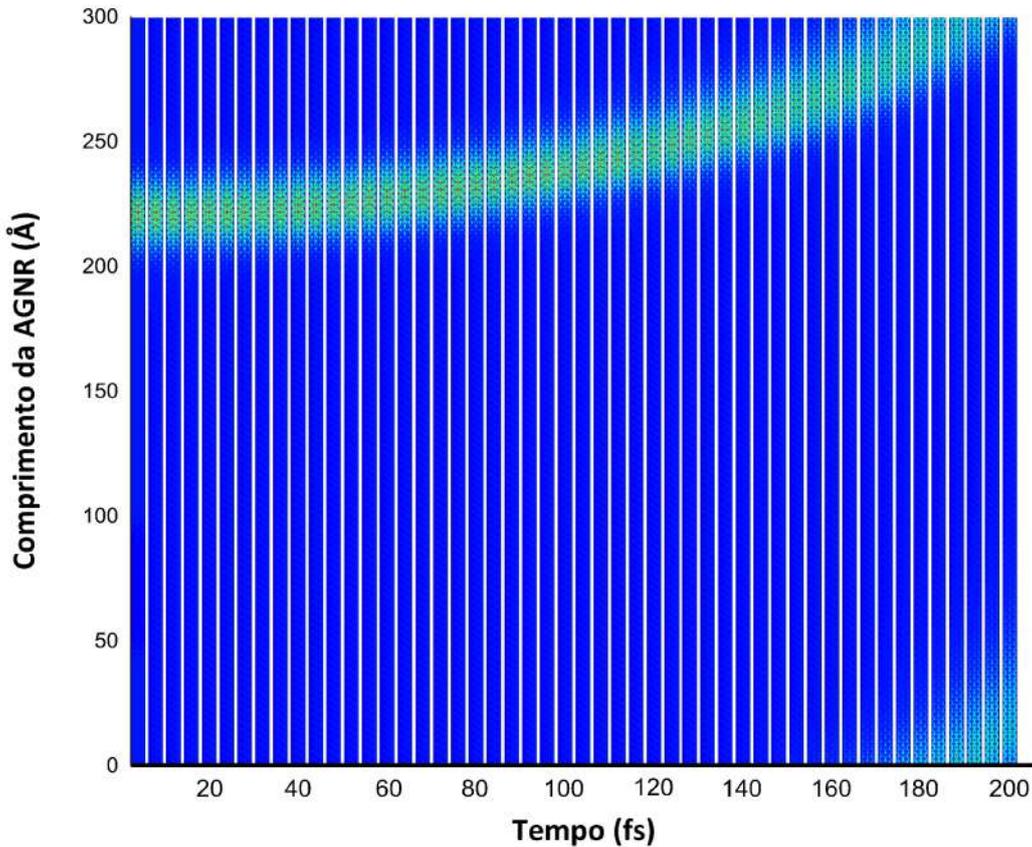


Figura 5.7: Dinâmica de um bipólaron em uma AGNR 9x200.

Ao compararmos os resultados apresentados nas Figuras 5.6 e 5.7 fica bem mais evidente a diferença entre a velocidade do bipólaron nos dois sistemas, 7x200 e 9x200 respectivamente. Neste caso existe uma diferença considerável entre as larguras das nanofitas quando comparadas aos dois casos anteriores, o que faz com que a carga se localize de forma diferente, com centros de carga mais bem definidos conforme podemos constatar na Figura 5.8. A diferença entre as larguras das nanofitas destas nanofitas é de dois sítios e, além disso, a distribuição local de carga se dá de forma sensivelmente diferente nos dois sistemas. Estes fatos corroboram com o entendimento de que existe uma dependência entre a largura da nanofita e a forma com que a carga se distribui, bem como na influência desta característica na velocidade média das quasipartículas.

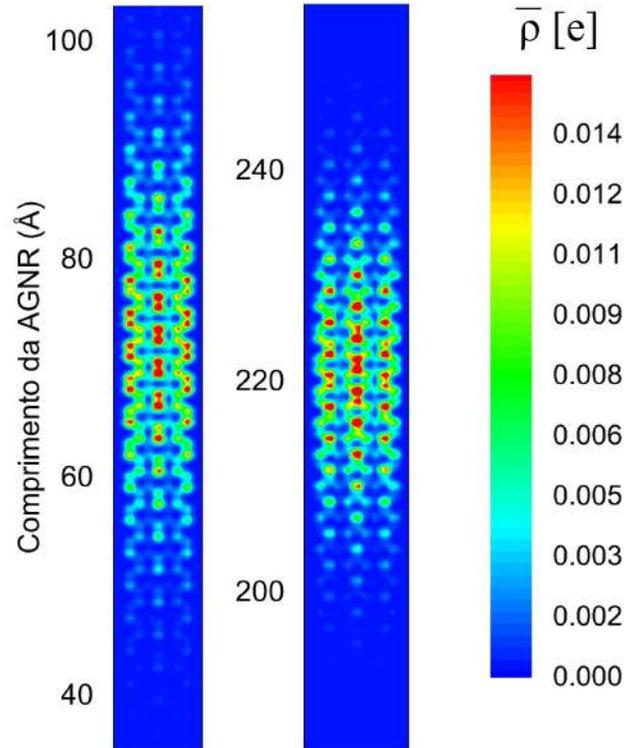


Figura 5.8: Distribuição de carga para as AGNRs (a) 7x200 e (b) 9x200 com um bipólaron.

5.3 Velocidade média e a intensidade do campo elétrico

A fim de investigar qual deveria ser a intensidade mínima do campo elétrico para que o bipólaron adquirisse mobilidade através do sistema, uma série de simulações foram feitas com a AGNR 4x200. A estratégia foi a de iniciar a série com a intensidade do campo elétrico em $0,1 \text{ mV}/\text{Å}$ e posteriormente incrementando a intensidade do campo elétrico em $0,1 \text{ mV}/\text{Å}$ até que fosse possível perceber uma alteração significativa na mobilidade do bipólaron, ou seja, uma variação considerável em relação a posição inicial do bipólaron na nanofita. Os resultados, plotados no gráfico apresentado na Figura 5.9, nos permitem concluir que a partir de aproximadamente $1,0 \text{ mV}/\text{Å}$ o bipólaron adquire uma velocidade considerável no sistema. A partir de então as simulações continuaram, com o campo elétrico sendo incrementado em $0,5 \text{ mV}/\text{Å}$ até atingir a intensidade de $4,0 \text{ mV}/\text{Å}$. Na Figura 5.9 temos um destaque

enfatizando o fato de que quando a intensidade do campo elétrico é de $1,0 \text{ mV}/\text{Å}$ existe uma mudança brusca em relação ao comportamento da velocidade média do bipólaron.

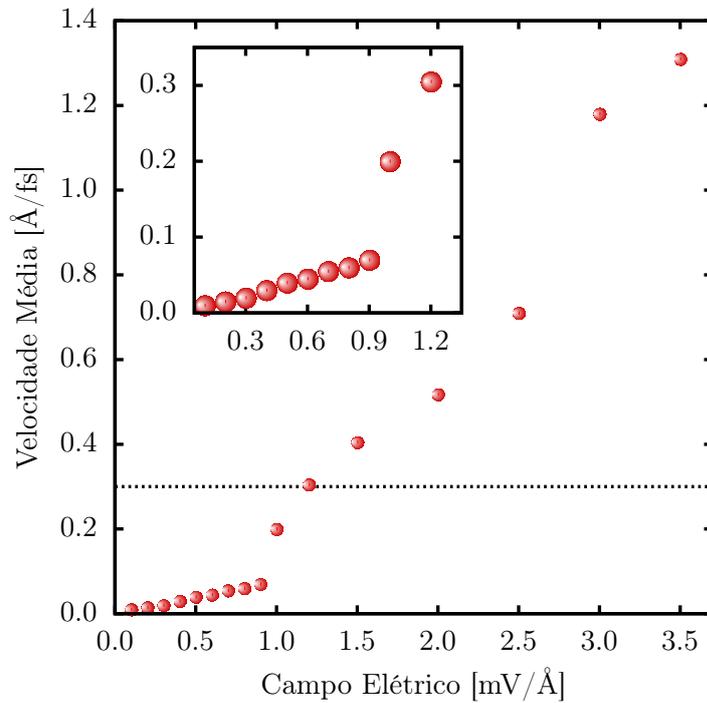


Figura 5.9: Velocidade média do bipólaron em função da intensidade do campo elétrico em uma AGNR 4x200.

Os resultados apresentados nas Figuras 5.9 nos permitem concluir que existe uma relação direta entre a intensidade do campo elétrico e a velocidade do bipólaron. Logicamente, quando a intensidade do campo é muito alta a estabilidade da quasipartícula é comprometida.

5.4 Pólaron e bipólaron

No capítulo 4 foram apresentados os resultados das simulações quando foram considerados mais de um pólaron nos sistemas. Neste sentido, é interessante investigar qual seria o impacto na dinâmica de carga nas AGNRs quando temos quasipartículas de natureza diferente nas nanofitas. As simulações foram repetidas para o

mesmo conjunto de sistemas apresentados até então neste capítulo, considerando agora que temos em cada um dos sistemas um pólaron e um bipólaron. Como já discutimos na primeira seção, os bipólarons se caracterizam por uma maior localização de carga quando comparado com o pólaron (Figura 5.1), o que possibilita distinguir as quasipartículas nos resultados apresentadas nesta seção.

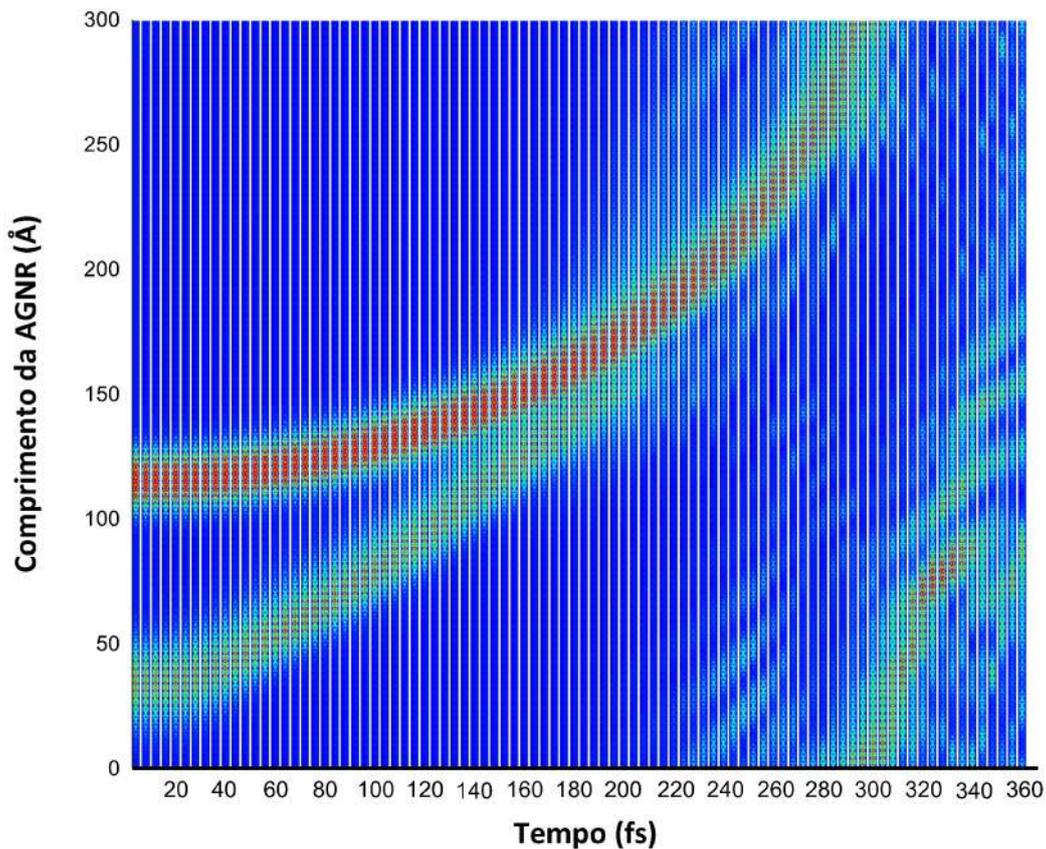


Figura 5.10: Dinâmica de carga na AGNR 3x200 com um pólaron e um bipólaron.

A primeira conclusão que podemos tirar a partir dos resultados apresentados nas Figuras 5.10, 5.11, 5.12 e 5.13, que se referem respectivamente aos sistemas AGNR 3x200, AGNR 4x200, AGNR 7x200 E AGNR 9x200, é sobre a velocidade relativa das quasipartículas. Fica evidente nas figuras que a velocidade do pólaron é maior que a velocidade do bipólaron. Este resultado era esperado, uma vez que o bipólaron é mais estável do que o pólaron.

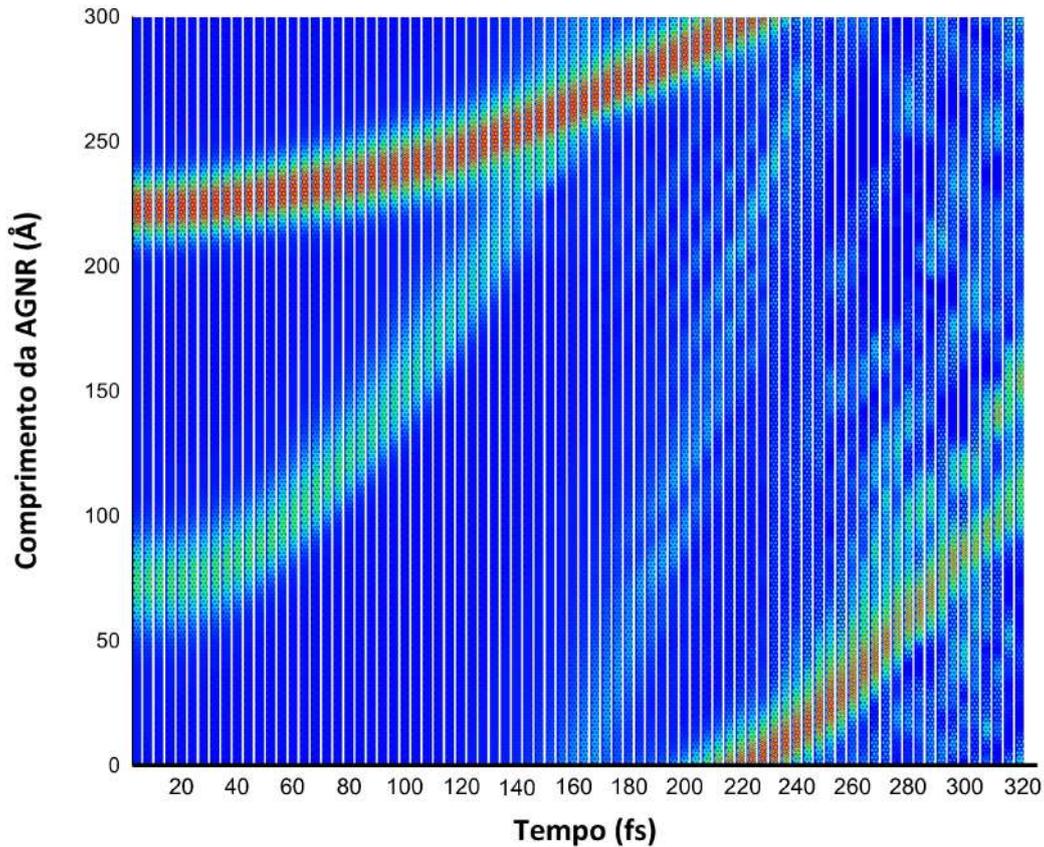


Figura 5.11: Dinâmica de carga na AGNR 4x200 com um pólaron e um bipólaron.

Na Figura 5.10 podemos observar que, para o caso da nanofita 3x200, o pólaron ao encontrar o bipólaron é perturbado. Vemos na figura que parte da carga do pólaron consegue ultrapassar o bipólaron e parte da carga é refletida. Além disto vemos que o bipólaron se mantém praticamente íntegro até cruzar as condições de contorno onde, ao encontrar com aglomerados de carga provenientes do pólaron, sofre uma perturbação. Para a AGNR 4x200 (Figura 5.11) os resultados são sensivelmente diferentes. Neste caso, quase toda a carga do pólaron parece ultrapassar o bipólaron. Fica evidente também que o bipólaron praticamente não é perturbado pelo encontro com o pólaron e, mesmo após cruzar as condições de contorno, mantém sua integridade e continua se movendo através da nanofita. Estes resultados corroboram com o fato de que o bipólaron tem uma estabilidade maior em relação ao pólaron.

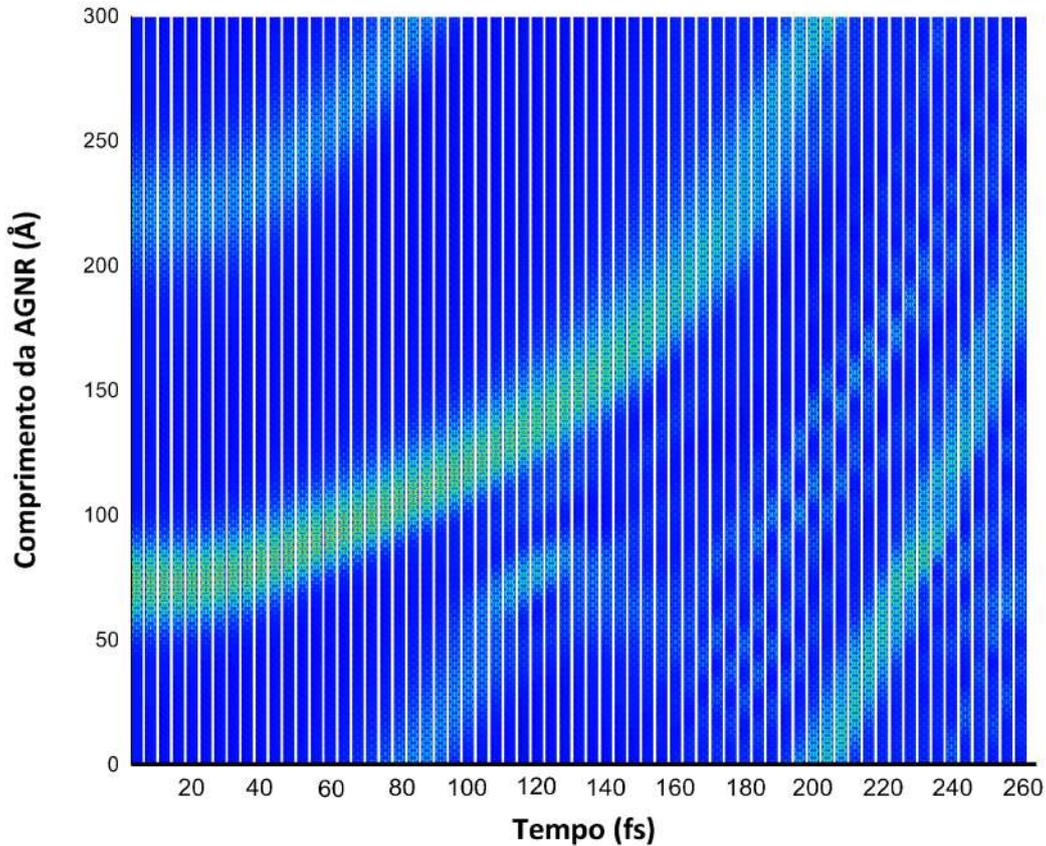


Figura 5.12: Dinâmica de carga na AGNR 7x200 com um pólaron e um bipólaron.

A Figura 5.12 traz o caso para a nanofita 7x200. Neste caso o pólaron ao encontrar o bipólaron é refletido, mudando seu sentido de movimento. O bipólaron mantém sua integridade e após cruzar as condições de contorno é novamente interceptado pelo pólaron, que então perde sua estabilidade, espalhando porções de carga pela nanofita. Mesmo após este segundo encontro o bipólaron se mantém íntegro, continuando seu movimento através da nanofita. Na Figura 5.13 temos os resultados para a AGNR 9x200. Neste caso no primeiro encontro do pólaron com o bipólaron ele já é desmembrado. Vemos na figura que as porções de carga que se desprendem do pólaron são refletidas, mudando o sentido de movimento, sendo depois novamente aceleradas como no movimento original. Os resultados sugerem que o aumento na largura da nanofita e o conseqüente aumento na quantidade de carga localizada, dificultam a passagem do pólaron através do bipólaron. Os resultados discutidos nesta seção comprovam que a estabilidade do bipólaron é maior, quando comparada a do pólaron.

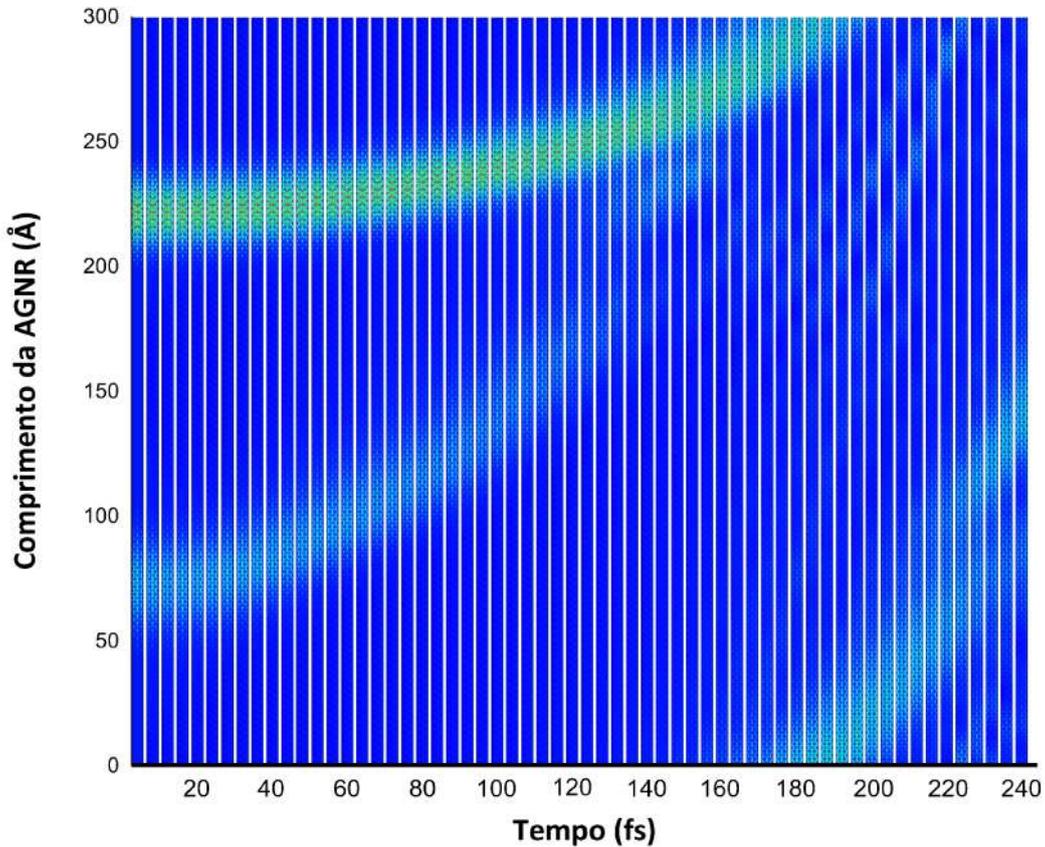


Figura 5.13: Dinâmica de carga na AGNR 9x200 com um pólaron e um bipólaron.

Esta seção é finalizada com um gráfico comparativo entre a velocidade do pólaron e a velocidade do bipólaron em função da intensidade do campo elétrico, mostrado na Figura 5.14. As simulações foram construídas para uma AGNR 4x200, considerando apenas uma das quasipartículas, ou seja, com a presença de apenas um pólaron ou de um bipólaron no sistema. Como mostrado na Figura 5.14, a velocidade do pólaron é maior do que a velocidade do bipólaron. Além disto, fica evidente que a taxa com que a velocidade do pólaron aumenta com o campo é maior quando comparada a do bipólaron. Estes resultados evidenciam uma vez mais o fato de que o bipólaron é uma quasipartícula mais estável quando comparada ao pólaron [60, 24].

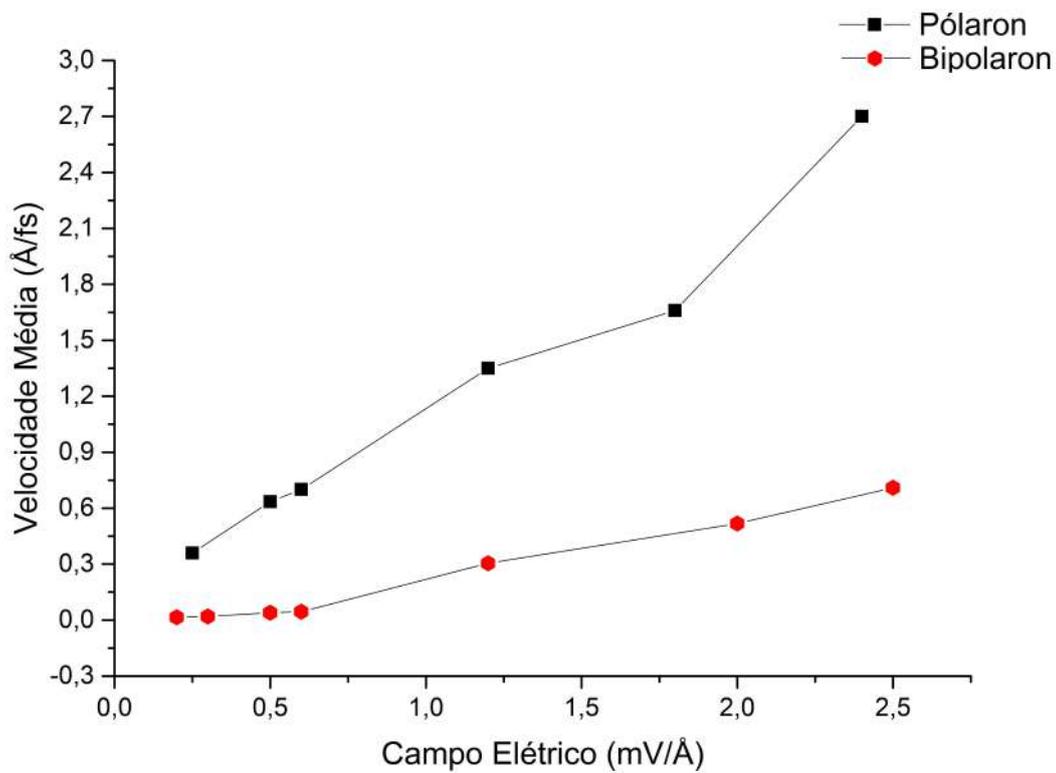


Figura 5.14: Velocidade média em função do campo elétrico para um pólaron e um bipolaron em uma AGNR 4x200.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Ao longo deste trabalho foram desenvolvidos estudos sobre as propriedades eletrônicas e de transporte de carga em nanofitas de grafeno *armchair* (AGNRs). Em relação às propriedades eletrônicas foi verificado como a localização de carga é influenciada por situações até então não consideradas e, no caso do acoplamento spin-órbita, quais mudanças são promovidas no *gap* de energia das três famílias de AGNRs. Em seguida foram realizados os estudos de dinâmica de carga nas nanofitas das famílias $3p$ e $3p + 1$ sujeitas a um campo elétrico externo, considerando: mais de um pólaron nos sistemas, acoplamento spin-órbita, um bipolaron e também um pólaron e um bipolaron, quasipartículas de naturezas diferentes. O modelo utilizado foi desenvolvido considerando a aproximação *tight-binding*, onde apenas as interações com os vizinhos imediatos de um determinado sítio são relevantes. A rede é tratada classicamente e os elétrons π tratados dentro do formalismo da segunda quantização. Importante ressaltar que o problema é resolvido simultaneamente e mantendo uma dependência entre os graus de liberdade da rede e da parte eletrônica, o que garante uma solução mais realista. Inicialmente é construído um estado inicial autoconsistente em relação aos graus de liberdade do sistema. A evolução temporal da parte eletrônica do problema é obtida a partir da equação de Schrödinger dependente do tempo, enquanto a evolução temporal da rede é obtida a partir das equações de Euler-Lagrange.

No capítulo 3 foram apresentados os resultados das investigações sobre a influên-

cia da densidade de pólarons na mobilidade destas quasipartículas em AGNRs das famílias $3p$ e $3p + 1$ [57]. Os resultados nos permitem concluir que existe uma relação entre a densidade de pólarons e a estabilidade destas quasipartículas. Em geral, o aumento da densidade de pólarons provoca uma diminuição na estabilidade, o que fica ainda mais evidente com o aumento da intensidade do campo elétrico. Para os casos em que a densidade é muito alta, mais de sete pólarons para os sistemas considerados (AGNR 3×300 e AGNR 4×300), a estabilidade das quasipartículas aumenta. Este resultado é provavelmente devido a competitividade entre as quasipartículas, em um regime de alta densidade. Os resultados mostraram também que o aumento na densidade de pólarons é acompanhado de oscilações na velocidade média destas quasipartículas nos sistemas considerados, principalmente para os casos em que a intensidade do campo elétrico é maior do que $1,0 \text{ mV/\AA}$. Para os três casos de maior densidade considerados, esta variação da velocidade média é praticamente linear, o que corrobora com a conclusão de que nestes casos notamos um ganho de estabilidade. Para intensidades de campo menores, como por exemplo $0,60 \text{ mV/\AA}$, o impacto do aumento da densidade de polarons na estabilidade e na velocidade médias das quasipartículas é bem menos perceptível.

A influência do acoplamento Spin-Órbita (SO) na localização de carga e na dinâmica em AGNRs foi também investigada, conforme discutido no capítulo 4 [50]. Neste caso, era interessante verificar, inclusive, se o acoplamento SO teria algum efeito sobre a distribuição eletrônica das nanofitas da família $3p + 2$. Os resultados mostraram que independente de considerar ou não o acoplamento SO a carga nestes sistemas é delocalizada. No caso das nanofitas das famílias $3p$ e $3p + 1$, verificamos que o acoplamento SO modifica a localização de carga. Na nanofita da família $3p$ considerada, o polaron ocupou uma menor quantidade de sítios, o que contribuiu para aumentar a estabilidade desta quasipartícula, enquanto na nanofita da família $3p+1$ o acoplamento SO modificou a forma da distribuição de carga, mantendo praticamente inalterada a quantidade de sítios ocupados. Em relação à dinâmica de carga nos sistemas, vemos que nos casos em que se tem um aumento na localização de carga a mobilidade da quasipartícula é menor. Isto já era esperado uma vez que uma maior localização de carga leva a um aumento na estabilidade. De forma geral,

o acoplamento SO altera a natureza da quasipartícula, a manifestação desta alteração está relacionada à largura da nanofita, o que também pode ser evidenciado no tipo de mudança promovida pelo acoplamento no *gap* de energia.

Por fim, foi feito um estudo considerando um outro tipo de quasipartícula nas AGNRs das famílias $3p$ e $3p + 1$. Conforme os resultados apresentados no capítulo 5, vemos que quando temos um bipólaron no sistema a carga tende a se concentrar mais, o que de certa forma era esperado uma vez que, como sugere o nome, se trata de um par de pólarons ligados. Além disto, a quantidade de sítios ocupados por um bipólaron é menor quando comparado ao pólon e, conseqüentemente, a deformação local na rede é mais acentuada quando temos um bipólaron. Estes resultados nos permitem concluir que o bipólaron é uma quasipartícula mais estável no grafeno, em comparação com o pólon. Ao avaliarmos os resultados das simulações das evoluções temporais para o conjunto de sistemas considerados, constatamos que a estabilidade do bipólaron é preservada durante todo o intervalo de simulação considerado e também que a velocidade média do bipólaron depende da largura da nanofita. Verificamos que para que o bipólaron adquira mobilidade através do sistema é necessário um campo elétrico com intensidade a partir de aproximadamente $1,0 \text{ mV}/\text{Å}$.

Ainda nos estudos com o bipólaron repetimos as simulações incluindo uma segunda quasipartícula no sistema, ficando assim com um pólon e um bipólaron. Como a velocidade do pólon é maior que a do bipólaron, resultado que pode ser conferido no último gráfico do capítulo 5, após um certo intervalo de tempo as duas quasipartículas se interceptam. Os diferentes resultados possíveis destes encontros estão vinculados também a largura das nanofitas e conseqüentemente a que famílias pertencem. Com relação à estabilidade, os resultados mostram que mesmo após o encontro entre as quasipartículas o bipólaron mantém sua estabilidade, em todos os casos estudados, enquanto o pólon é desestabilizado total ou parcialmente, dependendo da largura da AGNR.

As perspectivas de continuidade do trabalho são diversas. Ainda abordando as nanofitas de grafeno, aproveitando até mesmo o que foi discutido ao longo deste

trabalho, seria interessante investigar qual a influência na mobilidade do bipólaron considerando um aumento na densidade destas quasipartículas, ou ainda, se vários pólarons e vários bipolarons forem considerados ao mesmo tempo nos sistemas. Além disto, um trabalho que inclusive já foi iniciado, investigar qual seria o impacto dos defeitos de borda no transporte de carga em nanofitas de grafeno. A física e o modelo desenvolvidos para os estudos com nanofitas de grafeno podem ser aproveitados também para estudar uma classe de materiais que possuem características semelhantes, como por exemplo, uma rede hexagonal como a do grafeno.

Referências

- [1] Twenty-five years of conducting polymers. *Chemical Communications* (2003), 1–4.
- [2] ANDREONI, W. *The Physics of Fullerene-Based and Fullerene-Related Materials*. Springer, 2000.
- [3] BAE, S., KIM, H., LEE, Y., XU, X., PARK, J.-S., ZHENG, Y., BALAKRISHNAN, J., LEI, T., KIM, H. R., SONG, Y., KIM, Y.-J., KIM, K. S., OZYILMAZ, B., AHN, J.-H., HONG, B. H., E LIJIMA, S. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology* 5 (2010), 574–578.
- [4] BLAKE, P., BRIMICOMBE, P. D., NAIR, R. R., BOOTH, T. J., JIANG, D., SCHEDIN, F., PONOMARENKO, L. A., MOROZOV, S. V., GLEESON, H. F., HIL, E. W., GEIM, A. K., E NOVOSELOV, K. S. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.* 8, 6 (2008), 1704–1708.
- [5] BRAZOVISKII, S. A., E KIROVA, N. Excitons, polarons and bipolarons in conducting polymers. *Soviet Physics: Journal of Experimental and Theoretical Physics (JETP)* 33 (1981), 4–8.
- [6] BRODEAUX, D. S., CHANCE, R. R., BRÉDAS, J. L., E SILBEY, R. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of effect neutral and charged defects on molecular geometry. *Physical Review B* 28 (1983), 6927–6936.

- [7] BRÉDAS, J. L., E STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research* 18 (1985), 309–315.
- [8] CAMPBELL, D. K., E BISHOP, A. R. Solitons in polyacetylene and the relativistic field theory model. *Physical Review B* 24 (1981), 4859–4862.
- [9] CAMPOS-DELGADO, J., ROMO-HERRERA, J. M., JIA, X., CULLEN, D. A., MURAMATSU, H., KIM, Y. A., HAYASHI, T., REN, Z., J., S. D., OKUNO, Y., OHBA, T., KANO, H., KANEKO, K., ENDO, M., TERRONE, H., DRESSELHAUS, M. S., E TERRONES, M. Bulk production of a new form of sp carbon: Crystalline graphene nanoribbons. *Nano Lett.* 8, 9 (2008), 2773–2778.
- [10] CANO-MARQUEZ, A. G., RODRIGUEZ-MACIAS, F. J., CAMPOS-DELGADO, J., ESPINOSA-GONZALEZ, C. G., TRISTAN-LOCPEZ, F., RAMIREZ-GONZALES, D., E ET. AL. Ex-mwnts: Graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* 9 (2008), 1527–1533.
- [11] CELIS, A., NAIR, M. N., TALED-IBRAHIMI, A., H., C. E., BERGER, C., DE HEER, W. A., E TEJEDA, A. Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 (2016), 143001.
- [12] CHIANG, C. K., PARK, Y. W., HEEGER, A. J., SHIRAKAWA, H., LOUIS, E. J., E MACDIARMID, A. G. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *Journal of Chemical Physics* 69 (1978), 5098.
- [13] CUNHA, W. F. D., ACIOLI, P. H., OLIVEIRA NETO, P. H., GARGANO, R., E SILVA, E. G. M. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. A* 120, 27 (2016), 4893–4900.
- [14] DHANKER, R., GRAY, C. L., MUKHOPADHYAY, S., NUNEZ, S., CHENG, C.-Y., SOKOLOV, A. N., E GIEBINK, N. C. Large bipolaron density at organic semiconductor/electrode interfaces. *Nat. Communications* 8 (2017), 2252.

- [15] DRAGOMAN, M., E DRAGOMAN, D. Graphene-based quantum electronics. *Prog. Quantum Electron* 33 (2009), 165.
- [16] DUTTA, S., E PATI, S. K. Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *J. Mater. Chem.* 20 (2010), 8207–8223.
- [17] GRACIA-ESPINO, E., LÓPEX-URÍAS, F., KIM, Y. A., HAYASHI, T., MURAMATSU, H., ENDO, M., TERRONES, H., TERRONES, M., E DRESSELHAUS, M. S. *Handbook of Advanced Ceramics*. Elsevier, 2013.
- [18] GUNLYCKE, D., E WHITE, C. T. Tight-binding energy dispersions of armchair-edge graphene nanostrips. *Phys. Rev. B* 77 (2008), 115116.
- [19] HU, Y. H., WANG, H., E HU, B. Thinnest two-dimensional nanomaterial: graphene for solar energy. *Chem. Sus Cgem* 3 (2010), 782.
- [20] HUANG, H., WEI, D., SUN, J., WONG, S. L., FENG, Y. P., CASTRO NETO, A. H., E WEE, A. T. S. Spatially resolved electronic structures of atomically precise armchair graphene nanoribbons. *Scientific Reports* 2 (2012), 983.
- [21] JACOBBERGER, R. M. E. A. Direct oriented growth of armchair graphene nanoribbons on germanium. *Nat. Comm.* 6 (2015), 8006.
- [22] JIAO, L., ZHANG, L., WANG, X., DIANKOV, G., E DAI, H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 458 (2009), 877–880.
- [23] JOHANSSON, ANDERS A. AND STAFSTRÖM, SVEN. Nonadiabatic simulations of polaron dynamics. *Phys. Rev. B.* 69 (2004), 235205.
- [24] JUNIOR, L. A. R., E STAFSTRÖM, S. Polaron stability in molecular semiconductors: Theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015), 8973–8982.
- [25] KHUN, C. Solitons, polarons and excitons in polyacetylene. *Physical Review B* 40 (1989), 7776.

- [26] KIM, K., SUSSMAN, A., E ZETTL, A. Graphene nanoribbons obtained by electrically unwrapping carbon nanotubes. *ACS Nano* 10 (2010), 366–372.
- [27] KIM, K. S., ZHAO, Y., JANG, H., LEE, S. Y., KIM, J. M., KIM, K. S., AHN, J.-H., KIM, P., CHOI, J.-Y., E HONG, B. H. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 457 (2009), 706–710.
- [28] KONSCHUH, S., GMITRA, M., E FABIAN, J. Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene. *Phys. Rev. B* 82 (2010), 245412.
- [29] KOSYNKIN, D. V., HIGGINBOTHAM, A. L., SINITSKII, A., LOMEDA, J. R., DIMIEV, A., PRICE, B. K., E ET. AL. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 458 (2009), 872–876.
- [30] KOTOV, V. N., UCHOA, B., PEREIRA, V. M., GUINEA, F., E NETO, A. H. C. Electron-electron interactions in graphene: Current status and perspectives. *Rev. Mod. Phys.* 84 (2012), 1067.
- [31] LANG, C. W., SU, Z. B., E MARTINO, F. Bipolaron dynamics in nearly degenerate quasi-one-dimensional polymers. *Physical Review B* 33 (1986), 1512–1515.
- [32] LIAO, L., BAI, J., CHENG, R., LIN, Y.-C., JIANG, S., HUANG, Y., E DUAN, X. Top-gated graphene nanoribbon transistors with ultrathin high-k dielectrics. *Nano Lett.* 10 (2010), 1917–1921.
- [33] LIAO, L., LIN, Y.-C., BAO, M., CHENG, R., BAI, J., LIU, Y., QU, Y., WANG, K. L., HUANG, Y., E DUAN, X. High-speed graphene transistors with a self-aligned nanowire gate. *Nature* 467 (2010), 305–308.
- [34] LIN, Y.-M., DIMITRAKOPOULOS, C., JENKINS, K. A., FARMER, D. B., CHIU, H.-Y., GRILL, A., E ET. AL. 100-ghz transistors form wafer-scale epitaxial graphene. *Nature* 327, 5966 (2010), 662.

- [35] LIN, Y.-M., JENKINS, K. A., VALDES-GARCIA, A., SMALL, J. P., FARMER, D. B., E PHAEDON, A. Operation of graphene transistor at gigahertz frequencies. *Nano Lett.* *9* (2009), 422–426.
- [36] LIU, Y. R., E MAKI, K. Two-soliton interaction energy and the soliton lattice in polyacetylene. *Physical Review B* *22* (1980), 5754–5758.
- [37] LIU, Z., LIU, Q., HUANG, Y., MA, Y., YIN, S., ZHANG, X., E ET. AL. Organic photovoltaic devices based on a novel acceptor material: graphene. *Adv. Mater* *20* (2008), 3924.
- [38] MACDIARMID, A. G. “Synthetic metals”: A novel role for organic polymers. *Angewandte Chemie International Edition* *40* (2001), 2581–2590.
- [39] MERTHE, D. J., E KRESIN, V. V. Transparency of graphene and other direct-gap two-dimensional materials. *Phys. Rev. B* *94* (2016), 205439.
- [40] NAIR, R. R., BLAKE, P., GRIGORENKO, A. N., NOVOSELOV, K. S., BOOTH, T. J., STAUBER, T., E ET. AL. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* *320* (2008), 1308.
- [41] NETO, A. H. C., GUÍNEA, F., PERES, N. M. R., NOVOSELOV, K. S., E GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* *81* (2009), 109–162.
- [42] NOVOSELOV, K. S., E ET. AL. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* *306* (2004), 666–669.
- [43] OLIVEIRA NETO, P. H. D., CUNHA, W. F. D., GARGANO, R., E SILVA, G. M. E. *J. Phys. Chem. A* *113* (2009), 14975–14978.
- [44] OLIVEIRA NETO, P. H. D., TEIXEIRA, J. F., CUNHA, W. F. D., GARGANO, R., E SILVA, G. M. E. Electron–lattice coupling in armchair graphene nano-ribbons. *J. Phys. Chem. Lett.* *3* (2012), 3039.
- [45] ONO, Y., E TERAJ, A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *J. Phys. Soc. Jpn.* *59* (1990), 2893.

- [46] ONODERA, Y. Polarons, bipolarons, and their interactions in cis-polyacetylene. *Physical Review B* 30 (1984), 775–785.
- [47] ONODERA, Y., E OKUNO, S. Two-polaron solution and its stability in the continuum model of polyacetylene. *Journal of Physics Society of Japan* 52 (1983), 2478–2484.
- [48] REINA, A., E ET. AL. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett.* 9, 1 (2009), 30–35.
- [49] RIBEIRO JR., L. A., CUNHA, W. F., FONSECA, A. L. D. A., SILVA, G. M., E STAFSTRÖM, S. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 3 (2015), 510–514.
- [50] RIBEIRO JR., L. A., SILVA, G. G., SOUSA JR., R. T. D., FONSECA, A. L. D. A., CUNHA, W. F. D., E SILVA, G. M. E. Spin-orbit effects on the dynamical properties of polarons in graphene nanoribbons. *Sci. Reports* 8 (2018), 1914.
- [51] SAITO, R., FUJITA, M., DRESSELHAUS, G., E DRESSELHAUS, M. S. Electronic-structure of chiral graphene tubules. *Appl. Phys. Lett.* 60, 18 (1992), 2204–2206.
- [52] SHARDA, V., E AGARWAL, R. P. Review of graphene nanoribbons: A rising candidate in vlsi interconnect domain. *Proceedings of 2014 RA ECS UIET Panjab University Chandigarh.* (2014).
- [53] SHIRAKAWA, H. Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film – the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics* 73 (2001), 713.
- [54] SHIRAKAWA, H., E IKEDA, S. Infrared spectra of polyacetylene. *Polymer Journal* 2 (1971), 231–244.
- [55] SHIRAKAWA, H., E IKEDA, S. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals* 80 (1979), 175–184.

- [56] SHIRAKAWA, H., ITO, T., E IKEDA, S. Electrical-properties of polyacetylene with various cis-trans compositions. *Macromolecular Chemistry and Physics* 179 (1978), 1565–1573.
- [57] SILVA, G. G., DA CUNHA, W. F., DE SOUSA JR., R. T., FONSECA, A. L. D. A., RIBEIRO JR., L. A., E SILVA, G. M. E. Influence of quasi-particle density over polaron mobility in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), 16712–16718.
- [58] SILVA, G. M. E. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Phys. Rev. B* 61, 16 (2000), 10777–10781.
- [59] SON, Y. W., COHEN, M. L., E LOUSIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), 216803.
- [60] STAFSTRÖM, S. Electron localization and the transition from adiabatic to non-adiabatic charge transport in organic conductors. *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010), 2484–2499.
- [61] STAFSTRÖM, S., E CHAO, K. A. Polaron-bipolaron – soliton doping in polyacetylene. *Physical Review B* 30 (1984), 2098–2103.
- [62] SU, W. P., SCHRIEFFER, J. R., E HEEGER, A. J. Solitons excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B* 22 (1980), 2099 – 2111.
- [63] TERRONES, M. Materials science: nanotubes unzipped. *Nature* 458 (2009), 845–846.
- [64] VOS, F. J. L., AALBERTS, D. P., E SAARLOOS, W. v. Simple method for calculating the speed of sound in tight-binding models: Application to the su-schrieffer-heeger model. *Phys. Rev. B* 53(10) (1996), R5986–R5989.
- [65] WALLACE, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71, 9 (1947), 622–634.
- [66] WANG, X., ZHI, L., E MÜLLEN, K. Transparent conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* 8 (2008), 323–327.

- [67] WU, J. B., BECERRIL, H. A., BAO, Z., LIU, Z., CHEN, Y., E PEUMANS, P. Organic solar cells with solution-processed graphene transparent electrodes. *Appl. Phys. Lett.* *92* (2008), 263302.
- [68] XIAOLIN, L., E ET. AL. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbons semiconductors. *Science* *319* (2008), 1229–1232.
- [69] XIAOYING, Y., E ET. AL. Two-dimensional graphene nanoribbons. *J. AM. CHEM. SOC.* *130* (2008), 4216–4217.
- [70] YAMABE, T., AKAGI, K., SHIRAKAWA, H., OHZEKI, K., E FUKUI, K. Electronic-structure of doped polyacetylene – mechanism of isomerization from cis to thans form. *Chemical Scripta* *17* (1981), 157–158.
- [71] YAN, J., ZHANG, Y., KIM, P., E PINCZUK, A. Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in graphene. *Phys. Rev. Lett.* *98* (2007), 166802.
- [72] YANG, H., MAYNE, A. J., BOUCHERIT, M., COMTET, G., DUJARDIN, G., E KUK, Y. Quantum interference channeling at graphene edges. *Nano Lett.* *10* (2010), 943–947.
- [73] YANG, L., PARK, C. H., SON, Y. W., COHEN, M. L., E LUISE, S. G. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* *99* (2007), 186801.
- [74] YAO, Y., QI, X.-L., ZHANG, S.-C., E FANG, Z. Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations. *Phys. Rev. B* *75* (2007), 041401.
- [75] YAO, Y., QI, X.-L., ZHANG, S.-C., E FANG, Z. Tight-binding theory of the spin-orbit coupling in graphene. *Phys. Rev. B* *82* (2010), 245412.
- [76] ZHENGZONG, S., E ET. AL. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* *468* (2010), 549–552.

Apêndice A

Detalhes Sobre a Montagem das Simulações

Ao longo do desenvolvimento dos estudos que geraram os resultados apresentados nesta tese muitos desafios tiveram que ser superados. Neste anexo apresento algumas particularidades envolvendo a preparação dos sistemas para as simulações. A intenção é a de compartilhar as experiências adquiridas, o que poderá ser útil a alguém que venha trabalhar com os mesmos sistemas ou outros que possuam características semelhantes.

As simulações são feitas a partir de programas escritos utilizando a linguagem fortran. Os programas foram escritos inicialmente para sistemas unidimensionais, particularmente, polímeros conjugados como, por exemplo, o poliacetileno. Professores e alunos do núcleo que trabalha com semicondutores orgânicos modificam o programa de acordo com as necessidades. Assim, o programa foi adaptado para os sistemas bidimensionais, mais especificamente sistemas com uma rede hexagonal como a do grafeno.

O programa principal, onde estão escritos os códigos que norteiam as simulações, é o hipergr.f90. Além dele, são necessários alguns arquivos que possuem informações importantes sobre o sistema: fort.20, fort.32, fort.33, fort.34, fort.60, fort.61, fort.62, fort.63 e o PARM.INC. O fort.20 permite que sejam definidos os critérios

de convergência, o tamanho das impurezas, caso existam, em que posição da cadeia as impurezas serão consideradas e a intensidade do campo elétrico aplicado.

Os arquivos fort.32, fort.33 e fort.34 carregam as informações relativas às ligações. Conforme mostrado na Figura 2.3 as ligações são classificadas de acordo com a orientação em y (fort.32), z (fort.33) e w (fort.34). A forma como os arquivos são escritos depende então da largura da nanofita em questão. A maneira que julgo ser mais simples é montar estes arquivos com o número de colunas coincidindo com o número de ligações de um determinado tipo e o número de linhas coincidindo com o número de sítios (M) que definem o comprimento da nanofita.

Os arquivos fort.60, fort.61, fort.62 e fort.63 são escritos a partir de um programa em *python* desenvolvido também pelos membros do grupo. Utilizando o *vpython* compatível com a versão do *python* instalado podemos ver a rede com os sítios e também as ligações conforme mostrado na Figura 2.3. O programa possui botões que possibilitam ver outras partes das nanofitas assim como aproximar ou afastar, modificando a quantidade de sítios que podem ser vistos em uma mesma tela. No entanto, a função mais importante é a que nos permite apagar sítios com um clique do botão esquerdo do *mouse*, o que nos permite criar defeitos na posição desejada e também com a forma desejada. Esta funcionalidade nos permite contornar um problema em relação ao programa principal, que foi escrito de forma que o número de sítios que definem a largura da nanofita (N) deve ser sempre um número par. Para tanto, definimos no código do programa em *python* N como sendo par e ao gerar a imagem da rede apagamos o último sítio de cada uma das linhas (M), ficando assim na prática com uma nanofita de largura ímpar. Este artifício me permitiu simular sistemas como as AGNRs 5x200, 7x200 e 9x200. Ao clicar no botão salvar os arquivos listados acima serão gerados.

O PARM.INC, como sugere o nome, é onde definimos os parâmetros relativos a nanofita considerada na simulação, assim como qual o tipo de quasipartícula pretendemos que esteja presente no sistema. As variáveis importantes neste arquivo são M , N , NS , NU e ND . M e N definem as características do sistema em que N é o número de sítios que define a largura da nanofita e M define a quantidade de

linhas que definem o comprimento da nanofita. NS define a quantidade de sítios, o que coincide com o produto entre N e M caso a nanofita seja par e não estejamos simulando nenhum defeito. Para as nanofitas com um número ímpar de sítios na largura, NS deve ser igual ao número de sítios da largura multiplicado por M. Nos casos em que estejamos interessados em simular algum defeito a quantidade de sítios apagados deve ser subtraída de NS. NU é o número de elétrons *up* enquanto ND o número de elétrons *down*. Um pólaron é obtido retirando um elétron *down*, existe aqui também uma restrição em que ND deve ser menor ou igual a NU. Caso o objetivo seja simular mais pólarons como foi mostrado no capítulo 3, mais elétrons devem ser retirados, ou seja, subtraindo unidades em ND de acordo com a quantidade de pólarons que se deseja simular no sistema. No caso do bipólaron deve ser retirada uma unidade em ND e uma em NU. Se a quasipartícula que se deseja estudar seja um Éxciton a quantidade de NU e ND deve permanecer inalterada, uma vez que esta quasipartícula não possui carga, o que deve ser alterada na simulação é a ocupação dos níveis de energia no interior do *gap*.

```

MA = 12.00000
MB = 12.00000
ENUN = 2.700
T0 = 2.700/ENUN
TSOA = 0.00000/ENUN
TSOB = 0.00000/ENUN
TNNA = 0.00000/ENUN
TNNB = 0.00000/ENUN
UA = 0.00000/ENUN
UB = 0.00000/ENUN
V = 0.00000/ENUN
DELTA0Y = 0.00000*T0
DELTA0Z = 0.00000*T0
DELTA0W = 0.00000*T0
FCNST = 21.00000

ALP = 4.100
PL = 1.42
OMEGA = 0.098200*DSQRT(4.000*FCNST/MA)
TIMEUN = 1.000/OMEGA
TOMEGA = ENUN/0.65800/OMEGA
RM = MA/MB

```

Figura A.1: Definição dos parâmetros do sistema no programa hipergr.f90.

Os parâmetros relativos ao tipo de sistema em estudo são definidos nas linhas de código do programa hipergr.f90, conforme mostrado na Figura A.1. MA é a massa do sítio A e MB a massa do sítio B. No caso do grafeno todos os sítios possuem a mesma massa. T0 é o termo de *hopping* quando todos os sítios estão a uma mesma distância, o valor depende do sistema em estudo. TSOA(B) é para os casos em que se deseja estudar os efeitos das interações spin-órbita das subredes A(B), como para os resultados apresentados no capítulo 5. Os termos UA, UB se referem as interações elétron-elétron. ALP é a constante de acoplamento elétron-fônon (α) e PL o parâmetro de rede (a).

Muitas vezes queremos avaliar se em um determinado sistema, com os parâmetros escolhidos, haverá uma localização de carga característica de uma quasipartícula ou ainda como é o gap de energia HOMO-LUMO. Para estes propósitos, basta simular a parte estática, ou seja, não é necessário avaliar a evolução temporal das quasipartículas no sistema. Assim, comentamos no programa hipergr.f90 as linhas que regulam os cálculos da parte dinâmica do problema. A Figura A.2 mostra um caso em que nosso objetivo é apenas calcular a parte estática do problema. Logicamente, basta apagar os caracteres incluídos para que as demais partes do programa estejam novamente ativas e a evolução temporal do sistema seja estudada.

```

!
CALL OCCNUM (T0)
CALL PARAM (RM)
!
CALL STATIC (FCNST,ALPHA,ALP,ERR,T0,ENUN,UA,UB,V,TIMP1,TIMP2,IMP1,IMP2,DEL
TA0Y,DELTA0Z,DELTA0W,TSOA,TSOB,TNNA,TNNB)
!
!*!      GOTO 999
!
!*!      DO 10 IT=1,ITTOT
!*!
!*!      CALL HAMIL (IT,AUR,AUI,ADR,ADI,A,XC,YC,ALPHA,UA,UB,V,TIMP1,TIMP2,IMP1,
IMP2,DELTA0Y,DELTA0Z,DELTA0W,T0,ENUN,TSOA,TSOB,TNNA,TNNB)
!*!      CALL DYNAM (ENUN,FCNST,ALP,A,XC,YC,DELT,T,IT)
!*!
!*!      CALL DIAGON (AUR,AUI,ADR,ADI,IT,DELT,TOMEGA,ENUN,FCNST,UA,UB,V)
!*!
!*!      CALL NEW (IT)
!*!
!*!      CALL VECTPOT (A,IT,DELT,DENBA,TAU,PI,ITOFF)

```

Figura A.2: Imagem das linhas de código do programa hipergr.f90 mostrando que a parte relativa a dinâmica está desativada.

A partir do início das simulações são criados alguns arquivos onde serão escritas as informações relativas à densidade de carga, densidade de spin, posição dos sítios, espectros de energia *up* e *down*, dentre outros. Para facilitar a construção dos gráficos e conseqüentemente a interpretação dos resultados foram criados dois programas, também a partir da linguagem fortran. O primeiro criado pelos membros do grupo foi o `rede_gráficos.f90` que ao ser executado gera arquivos de entrada para a construção dos gráficos utilizando o programa *Tecplot*. Este software é comercial, e requer portanto a aquisição de uma licença, além de não permitir que sejam construídos gráficos de forma automatizada através de *scripts* por exemplo. Mais recentemente foi desenvolvido o programa `analises-Materials2d.f90` que ao ser executado já nos fornece uma primeira versão dos gráficos através do *gnuplot*, sendo necessário apenas que sejam feitos ajustes finos de acordo com o que se pretende mostrar a partir dos resultados. Em ambos os programas devemos definir N e M de acordo com os sistemas que estão sendo investigados. Os programas nos fornecem também a possibilidade de escolher qual parte dos resultados serão consideradas na construção dos gráficos, conforme destacado na Figura A.3.

```
!   PARAMETROS DO SISTEMA FISICO
PARAMETER M_S=200      ! LINES
PARAMETER N_S=4       ! SITES IN EACH LINE
PARAMETER L_N=0       ! PARITY OF MESH WIDTH (1=ODD, 0=EVEN)
PARAMETER P_S=70      ! TIME STEPS
PARAMETER P_SI=1      ! THE INITIAL TIME STEP
PARAMETER P_SS=1      !

! PARAMETER TO DEFINE MESH PRINT: M_IN 0% STAR IN THE BEGIN
!                               M_FN 100% FINISH IN THE END
PARAMETER M_IN=0
PARAMETER M_FN=100

! MESH DENSITY
PARAMETER L_MH=20
! PARAMETER TO TRANSLATE MESH IN %
PARAMETER DMP=0
```

Figura A.3: Imagem de parte do programa onde são definidos os critérios para a construção dos gráficos.

Os parâmetros `P_S`, `P_SI` e `P_SS` definem, respectivamente, o total de passos

em relação ao tempo, o passo inicial e o intervalo do passo de tempo. Na prática, se P_SS é igual a um, cada faixa do gráfico equivale a um intervalo de 4fs, ou seja, o intervalo é definido multiplicando 4fs por P_SS . Os parâmetros M_IN e M_FN permitem definir qual extensão da nanofita será considerada no gráfico, sendo que se M_IN for igual a 0 a construção se dará a partir do início da nanofita e se M_FN for igual a 100 será limitada pelo tamanho máximo da nanofita. Obviamente estes parâmetros ajudam a tornar o gráfico mais apresentável e também mais leve em relação aos tamanho dos arquivos e, conseqüentemente, dos gráficos. O parâmetro L_MH se refere à qualidade das informações plotadas no gráfico e, obviamente, deve se buscar um equilíbrio entre a qualidade e o tamanho físico dos arquivos, de acordo com o que se deseja evidenciar nestes gráficos. O parâmetro DMP é útil quando a localização da quasipartícula está nas bordas e dificultando a interpretação dos resultados. Com este parâmetro é possível transladar as informações sem que haja deturpação dos resultados. Enfim, este conjunto de parâmetros permite melhorar a qualidade visual dos gráficos o que contribui para uma melhor interpretação física dos resultados.