

**Universidade de Brasília**

**Instituto de Física**

**Dissertação de Mestrado**

**Caracterização Física dos Portadores de Carga em  
Nanofitas de Grafeno Armchair**

**Marcelo Macedo Fischer**

**Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto**

**Caracterização Física dos Portadores de Carga em Nanofitas de Grafeno  
Armchair**

Por

Marcelo Macedo Fischer

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física

Aprovada por:

**Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto (Orientador)**

Instituto de Física - Universidade de Brasília

**Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno**

Instituto de Química - Universidade de Brasília

**Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva**

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física - Universidade de Brasília

Brasília, julho de 2019.

"...A nossa liberdade é  
o que nos prende..."

*Jota Quest*

## Agradecimentos

Aos meus pais Rodrigo e Mônica por sempre me apoiarem nas minhas decisões e me incentivarem em relação aos estudos.

Ao meu orientador Pedro Henrique de Oliveira Neto, que durante todo o período me ajudou a fazer da melhor forma possível, sendo sempre amigável e paciente.

Aos meus amigos mais próximos Bruna, Alexandre e Ikawa por todo o apoio e momentos de descontração durante os desafios.

À Larissa Figueiredo, minha melhor amiga e companheira, pela sua constante presença e apoio em cada passo da minha jornada e, principalmente, pelo carinho.

À amiga Marina Dourado por me acompanhar e ajudar nessa caminhada.

Aos professores Geraldo Magela, Wiliam Ferreira e Luiz Ribeiro por todas as conversas e dúvidas sanadas assim como pelo apoio nos trabalhos.

À todos os meus amigos e colegas que me fizeram ser a pessoa que sou hoje.

À CAPES pelo apoio financeiro.

## Resumo

A habilidade de simular fenômenos físicos reflete nosso entendimento a respeito desses. Ao mesmo tempo provê uma área de testes para novas ideias. No campo da eletrônica orgânica, há muitos processos relevantes que afetam o funcionamento de dispositivos como os fotovoltaicos orgânicos (OPVs, em inglês), dentre outros. Entre esses processos é possível listar a mobilidade das cargas, a massa efetiva, o mecanismo de criação e o tempo de criação dos portadores. Neste trabalho, simulamos os processos listados acima com o objetivo de obter um melhor entendimento acerca da eletrônica orgânica utilizando como sistema nanofitas de grafeno. Estudamos, a partir de uma Hamiltoniana modelo 2D, o transporte de carga, mediado por quasipartículas, em várias nanofitas de grafeno com borda *armchair* (AGNR). Ainda, estudamos o mecanismo de criação e o tempo de criação para cada portador presente no sistema.

## **Abstract**

The ability to simulate physical phenomena reflects our understanding of these phenomena. At the same time it provides testing ground for new ideas. In the field of organic electronics, there are many relevant processes that affect the functioning of devices such as organic photovoltaic devices (OPVs), among others. Among these processes, it is possible to list the carriers mobility, the effective mass, the creation mechanism and the creation time of the carriers. In this work, we simulated the processes listed above with the objective to reach a better understanding about organic electronics that make use of graphene nanoribbons. We studied, by means of a 2D model Hamiltonian, the charge transport mechanism, which is given by quasiparticles, in several graphene nanoribbons with armchair edges (AGNR). Yet, we studied the creation mechanism and the creation time for each charge carrier presented in the system.

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>15</b>
1.1	Potenciais Aplicações . . . . .	20
1.2	Grafeno e Nanofitas . . . . .	21
1.3	Quasipartículas do Sistema . . . . .	24
1.4	Objetivos . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Metodologia</b>	<b>28</b>
2.1	Formulação . . . . .	30
2.2	Solução Estática . . . . .	33
2.3	Dinâmica . . . . .	37
2.4	Inclusão do Campo Elétrico . . . . .	41
2.5	Detalhes da Simulação . . . . .	42
<b>3</b>	<b>Criação Direta Ultra-Rápida de Quasipartículas em AGNR</b>	<b>43</b>

3.1	Preliminares . . . . .	43
3.2	O Problema . . . . .	45
3.3	Resultados . . . . .	46
3.4	Conclusões . . . . .	54
<b>4</b>	<b>Caracterização dos Portadores de Carga em Nanofitas Armchair</b>	<b>56</b>
4.1	Preliminares . . . . .	56
4.2	O Problema . . . . .	57
4.3	Resultados . . . . .	58
4.4	Conclusões . . . . .	64
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>Apêndices</b>	<b>72</b>
6.1	Apêndice A . . . . .	72
6.2	O Princípio da Antissimetria . . . . .	76
6.3	Determinantes de Slater . . . . .	79
6.4	Segunda Quantização . . . . .	81
	<b>Bibliografia</b>	<b>91</b>



## LISTA DE FIGURAS

- 1.1 Ilustração esquemática dos orbitais  $p_z$  do grafeno. (a) Cada vértice do hexágono preto representa um átomo de carbono dos anéis aromáticos presentes no grafeno. Os halteres azuis representam os orbitais  $2p_z$ . Cada um desses orbitais possuem um elétron- $\pi$  sobrando, os quais são responsáveis pelas propriedades eletrônicas do material. O anel amarelo serve para indicar que esses elétrons são fracamente ligados aos núcleos e distribuídos de forma não local pelo material.
- (b) Representação delocalizada dos elétrons- $\pi$  no material. . . . . 17
- 1.2 Estrutura plana de uma folha de grafeno. . . . . 18
- 1.3 Representação das nanofitas de grafeno armchair (a) e zigzag (b). . . . . 23

1.4	Representação esquemática das quasipartículas em um semicondutor. (a) níveis de energia referentes a um pólaron. Positivamente carregado à esquerda e negativamente carregado à direita. (b) níveis de energia referentes a um bipólaron. Positivamente carregado à esquerda e negativamente carregado à direita. (c) níveis de energia referentes a um sóliton. Neutro à esquerda. Positivamente carregado no centro e negativamente carregado à direita. . . . .	25
2.1	Representação esquemática de uma AGNR. Os índices são usados para representar um dado sítio. Note que, na maioria dos casos, cada sítio se liga à 3 sítios vizinhos, como no caso do sítio $i$ . No entanto, há casos, nas bordas, em que um sítio possui apenas dois vizinhos. . . . .	30
3.1	Evolução temporal da densidade de carga em uma AGNR sujeita à injeção de um buraco no instante $100fs$ . O pólaron original divide-se em dois portadores de carga fortemente localizados. . . . .	46
3.2	Evolução temporal da densidade de carga em uma AGNR sujeita à injeção de um buraco no instante $100fs$ . O pólaron divide-se de forma similar ao da imagem anterior, porém, resultando em dois portadores menos localizados. . . . .	47
3.3	Evolução temporal da densidade de carga em uma AGNR sujeita à injeção de um buraco no instante $100fs$ . Não há divisão do pólaron inicial em novos ramos, apenas um aumento na densidade de carga previamente existente. . . . .	48

- 3.4 Evolução temporal dos níveis de energia correspondentes aos mostrados na figura 3.1. As linhas vermelhas representam os dois níveis *intragap* iniciais, caracterizando a existência de um pólaron. As linhas verdes pontilhadas sinalizam o instante em que o buraco foi injetado no sistema. (a) O pólaron se divide em um par de sólitons, representado pelos dois níveis de energia degenerados presentes no meio do gap. Em (b) o surgimento de um segundo pólaron, caracterizado pela aparência de duas linhas azuis que se juntam às vermelhas preexistentes. (c) Os níveis de energia presentes inicialmente no gap, caracterizando um pólaron, entram ainda mais no gap, tornando-se um bipólaron. . . . 50
- 3.5 Variação do tempo de criação de pólarons em função de  $N$  e da densidade de portadores. (a) mostra o tempo de criação para pólarons em função da largura da nanofita. Note que o comportamento é facilmente separado em famílias, onde cada família é caracterizada pela largura da nanofita ( $3p$ ,  $3p + 1$  e  $3p + 2$ ). O tempo de criação em função da densidade de carga é mostrado em (b). Para pequenas densidades, o tempo de criação é consideravelmente distinto para cada família, enquanto para altas densidades todas apresentam um comportamento similar, aparentemente atingindo um tempo de saturação, por volta de  $40fs$ . . . 51

- 3.6 Variação do tempo de criação de bipólarons e sólitons em função de  $N$  e da densidade de portadores. (a) mostra o tempo de criação para bipólarons, em vermelho e verde, e para sólitons, em azul, em função da largura da nanofita. Novamente, o comportamento pode ser separado por famílias. Note que o tempo de criação para sólitons é consideravelmente maior quando comparado com os tempo para bipólarons. Em (b), o tempo de criação para bipólarons, em vermelho e verde, e para sólitons, em azul, em função da densidade e carga. Cada família apresenta um tempo de criação característico, independente da densidade. Ainda, sólitons apresentam um tempo de criação maior do que os bipólarons. . . . . 53
- 4.1 Evolução temporal da densidade de carga em uma 6-AGNR para um pólaron, em (a), e para um bipólaron, em (b). Ambas estão sob a influência de um campo elétrico externo de intensidade  $1203.9 \text{ V/cm}$ . Cores quentes representam o acúmulo de carga. Note que o pólaron é menos localizado do que o bipólaron. . 59

- 4.2 (a) deslocamento do pólaron em função do tempo para as três diferentes famílias de AGNR sob influência de diferentes campos elétricos. A curva vermelha representa uma 4-AGNR sob a influência de um campo de  $7223.5 \text{ V/cm}$ . A curva verde representa uma 5-AGNR sob a influência de um campo de  $2407.8 \text{ V/cm}$ . A curva azul representa uma 6-AGNR sob a influência de um campo de  $1203.9 \text{ V/cm}$ . (b) Deslocamento em função do tempo para duas diferentes famílias de bipólarons sob a influência de diferentes campos elétricos. A curva vermelha representa uma 4-AGNR sob a influência de um campo de  $7223.5 \text{ V/cm}$ . A curva azul representa uma 6-AGNR sob a influência de um campo de  $4213.7 \text{ V/cm}$  . . . . . 60
- 4.3 (a) mostra a massa efetiva dos pólarons como função da largura da nanofita, separado por famílias. A curva vermelha representa a família  $3p + 1$ . A curva verde representa a família  $3p + 2$ . A curva azul representa a família  $3p$ . O gráfico pequeno no canto superior direito é a massa efetiva do pólaron em função do campo elétrico, para uma 9-AGNR. (b) mostra a massa efetiva dos bipólarons como função da largura da nanofita, separado por famílias. A curva vermelha representa a família  $3p + 1$ . A curva azul representa a família  $3p$ . O gráfico pequeno no canto superior direito é a massa efetiva do bipólaron em função do campo elétrico, para uma 9-AGNR. . . . . 62
- 4.4 Perfis de densidade de carga para uma 4-AGNR (topo), 5-AGNR (meio) e para uma 6-AGNR (baixo). Com o aumento da largura da nanofita, o pólaron se torna menos localizado. . . . . 63

6.1 Exemplo de sistema de coordenadas para um problema envolvendo muitos corpos (e.g. sistemas moleculares). Na figura, A e B indicam núcleos, enquanto i e j indicam elétrons. . . . . 74

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O carbono é um dos poucos elementos químicos conhecidos desde a antiguidade e extremamente abundante na natureza. Com o passar do tempo e a evolução da tecnologia, dispositivos ficaram cada vez menores, chegando a escalas nanométricas[1]. Contudo, o principal constituinte de nano-dispositivos baseados em semicondutores, atualmente o silício, tem um limite de miniaturização[1]. Assim, é imprescindível a busca por novos componentes que viabilizem o desenvolvimento de dispositivos construídos em menor escala. Com isso, um estudo em busca de novos materiais com o intuito de se obter dispositivos mais eficientes, com menor consumo e menor tempo de resposta é pertinente nos tempos atuais. A ciência moderna aponta para o carbono como o próximo material que vai dominar a tecnologia, pois conseguimos diminuir ainda mais a escala quando utilizamos compostos orgânicos[2, 3]. Devido às suas propriedades intrínsecas, materiais baseados em carbono estão presentes em configurações diferentes[4, 5].

Estas diferentes configurações possuem dimensões diferentes resultando em propriedades físicas também distintas. Alguns dos alótropos do carbono são conhecidos há muito tempo — o diamante e o grafite — já outros são mais recentes datando de aproximadamente 3 décadas atrás — os fulerenos e os nanotubos. Além de todos os alótropos citados anteriormente há um ainda mais recente cujas propriedades físicas são de grande interesse para a comunidade científica, o grafeno.

Sendo um dos sistemas mais famosos da atualidade, o grafeno é uma monocamada de grafite. Este possui uma estrutura 2D, periódica e que pode ser planificada. É um material composto apenas por átomos de carbono dispostos em forma de hexágonos, contendo anéis aromáticos [6] (figura 1.2). Em relação a sua estrutura eletrônica, os átomos de carbono possuem distribuição eletrônica  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ , ou seja, fazem apenas duas ligações. Porém, o sistema pode receber energia do meio externo fazendo com que um dos elétrons presente no orbital  $s$  seja transferido para o orbital  $2p_z$ , resultando em 4 elétrons desemparelhados. A partir daí, ao se ligarem com outros átomos, os seus orbitais atômicos passam por um processo chamado de hibridização, isto é, a fusão entre orbitais atômicos incompletos — não duplamente ocupados — já existentes, ou seja, o orbital  $s$  une-se aos 2 orbitais  $p$  e formam a hibridização  $sp^2$  originando novos orbitais chamados de orbitais hibridizados. Este processo aumenta o número de ligações que o átomo em questão pode realizar. Nesta hibridização os três orbitais híbridos  $sp^2$  estão num mesmo plano formando ângulos de  $120^\circ$  entre si. O grafeno possui essa hibridização, onde cada átomo de carbono liga-se à 3 vizinhos a partir de ligações sigma ( $\sigma$ ), no plano. Já o orbital  $\pi$  restante fica orientado fora do plano, perpendicularmente, resultando em um elétron livre por átomo de carbono no orbital  $2p_z$  — é usual considerar que os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  parti-



cipam da hibridização, restando o orbital  $p_z$  — (vide figura 1.1). Os elétrons mais energéticos são os que restam no orbital  $p_z$  e, portanto, são responsáveis pelas propriedades eletrônicas do material. Esse orbital é denominado de orbital  $\pi$ , que por sua vez, liga-se aos seus iguais em átomos vizinhos. Esses elétrons estão fracamente ligados ao núcleo do átomo e neste material são considerados elétrons delocalizados (veja a figura 1.1). De fato, no grafeno, esses elétrons têm uma probabilidade igual de estar em qualquer um dos átomos vizinhos. Tendo em vista que essa delocalização se estende a todo o material, este possui uma nuvem de elétrons. Uma característica desse material é o fato de os portadores de carga apresentarem uma massa efetiva nula sendo tratados como férmions de Dirac[6]. Podendo parecer um material simples, foi apenas nesse século que o grafeno foi sintetizado.

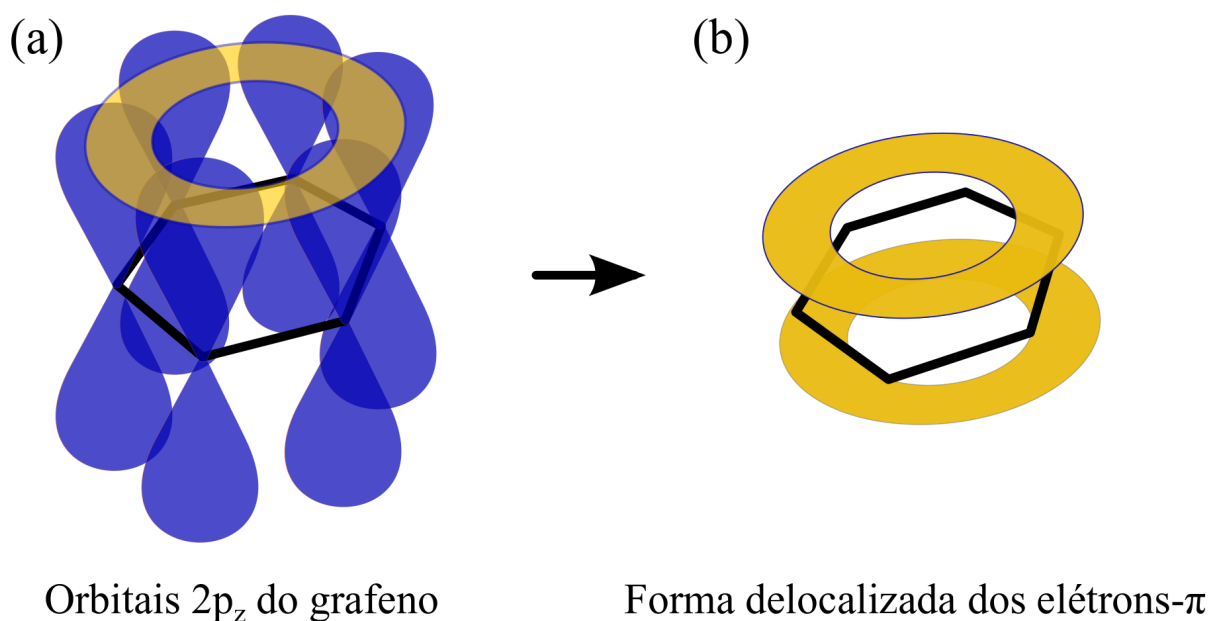


Figura 1.1: Ilustração esquemática dos orbitais  $p_z$  do grafeno. (a) Cada vértice do hexágono preto representa um átomo de carbono dos anéis aromáticos presentes no grafeno. Os halteres azuis representam os orbitais  $2p_z$ . Cada um desses orbitais possuem um elétron- $\pi$  sobrando, os quais são responsáveis pelas propriedades eletrônicas do material. O anel amarelo serve para indicar que esses elétrons são fracamente ligados aos núcleos e distribuídos de forma não local pelo material. (b) Representação delocalizada dos elétrons- $\pi$  no material.

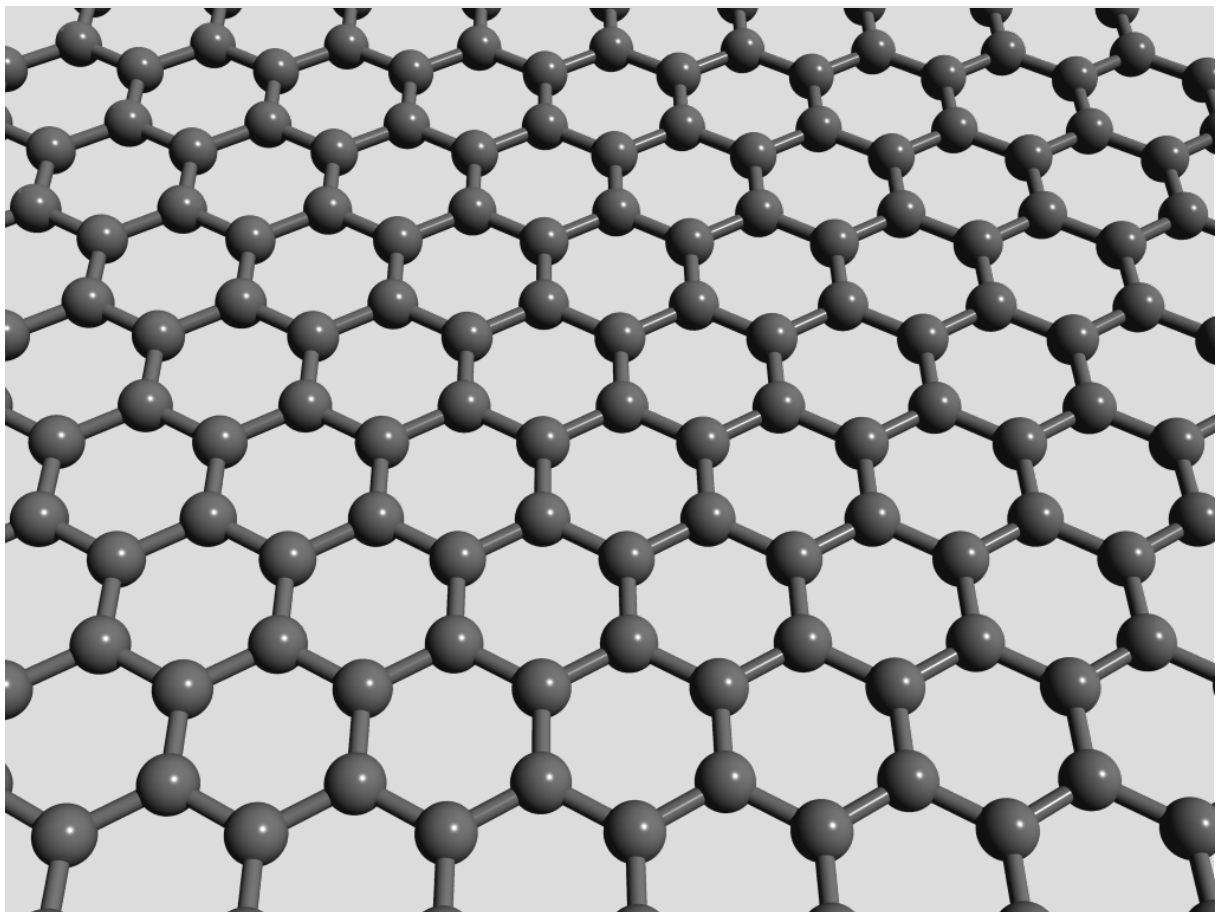


Figura 1.2: Estrutura plana de uma folha de grafeno.

Teoricamente, o grafeno é comentado no meio científico desde 1947 quando Phil Wallace calculou sua estrutura de bandas, buscando entender as propriedades eletrônicas de uma pilha de grafite [7]. O nome grafeno foi proposto por Hanns-Peter Boehm, em 1962, e é a junção de grafite com o sufixo -eno que remete à dupla ligação existente nos hexágonos de carbono (anéis aromáticos)[8]. Boehm foi um dos primeiros a visualizar as monocamadas. Na época, ele usou um microscópio eletrônico de transmissão, mas como esse apresentava dificuldades de resolução que dependiam da amostra, entre outros fatores, a descoberta recebeu pouca atenção até 2004. O grafeno foi surpreendente pois durante anos acreditava-se que cristais 2D seriam termodinamicamente instáveis, como proposto por Landau e Peierls [9, 10]. Assim, materiais monocamadas de espessuras muito pequenas, ou até mesmo de 1 átomo de espessura (grafeno, entre outros), eram vistos apenas como parte integrante de estruturas 3D. Sem uma base 3D, materiais 2D eram assumidos como inexistentes, pois as flutuações térmicas seriam tais que romperiam a estrutura da rede não sendo possível obter uma folha plana de grafeno. Até que, em 2004, conseguiram isolar o grafeno pela primeira vez[11]. Mesmo sendo uma estrutura conhecida desde meados do século passado, apenas em 2005 Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, conseguiram medir experimentalmente as propriedades eletrônicas de uma folha isolada de grafeno[12] abrindo um novo mundo de possibilidades para a ciência e tecnologia. O feito foi tal que, em 2010, Novoselov e Geim foram premiados com o Nobel de Física.

Antes mesmo da síntese do grafeno, especulavam-se aplicações tecnológicas com este material devido às suas propriedades físicas, entre elas: sua alta mobilidade das cargas — capazes de se deslocar por micrômetros sem sofrer espalhamento — sua alta capacidade de sustentar

densas correntes elétricas (6 ordens de grandeza a mais do que o cobre), sua alta capacidade de condução térmica à temperatura ambiente e sua forte resistência à tração. Em quesitos ópticos, o grafeno é transparente podendo absorver até 2,3% da luz visível[13, 14]. Além disso, diferentemente de alguns materiais com grande potencial tecnológico, o grafeno tem possibilidade futura de fácil obtenção, baixo custo, além de ser abundante na natureza.

## **1.1 Potenciais Aplicações**

O potencial de aplicação do grafeno é muito amplo e não cabe aqui citar todas. Citaremos algumas aplicações que de alguma forma se relacionam com o nosso trabalho. Quanto mais rápido os elétrons conseguem se mover de um lado até o outro de um *transistor*, ou seja, quanto maior a velocidade da carga mais rápido a informação consegue ir de um ponto a outro. Após Novoselov e Geim medirem as propriedades eletrônicas do grafeno, eles constataram que os elétrons podem se mover de forma extremamente rápida nesse material. De fato, a mobilidade das cargas no grafeno podem ser até 70 vezes maior do que a mobilidade de carga no silício. Em 2010, Phaedon Avouris, cientista de materiais do IBM, produziu um *transistor* com frequência de 100 GHz, cerca de 10 vezes mais rápidos quando comparados aos baseados em silício[15]. O grafeno é impermeável à soluções iônicas encontradas no corpo humano. Ainda, possui a propriedade de conduzir sinais elétricos. Isso significa que o grafeno pode ser usado na interação com os neurônios e outras células que se comunicam a partir de impulsos nervosos. Esses recursos fizeram do grafeno um material com grande potencial de aplicação na tecnologia biônica[16].

Uma das opções mais promissoras para substituir o silício na optoeletrônica é aquela baseada em carbono, ou seja, nos materiais orgânicos. Já foram propostos dispositivos como *transistors* de efeito de campo — *Field Effect Transistor - FET* — [17], *transistors* de um único elétron — *Single Electron Transistor - SET* — [18, 19], células fotovoltaicas [20], sensores ultra sensíveis [21, 22], dispositivos para spintrônica [23, 24], materiais compostos [25] entre outros. De todos os casos citados anteriormente, muitos não utilizam o grafeno, mas sim nanofitas de grafeno, ou seja, são dispositivos baseados em um sistema que consiste apenas em uma estreita fita de grafeno. Para muitas aplicações o desejável é que o dispositivo possua propriedades semicondutoras, podendo assim ser controlado quando e como conduzir. Dada a falta de gap do grafeno muitos dos dispositivos são feitos com nanofitas, dado que essas possuem — dependendo da geometria de borda — um gap intrínseco. Dito isso, o entendimento acerca do mecanismo de transporte de carga em nanofitas de grafeno é de importância para a ciência e tecnologia atual.

## 1.2 Grafeno e Nanofitas

Dentre todas as possíveis aplicações mencionadas sobre o grafeno destaca-se aquela relacionada à optoeletrônica. Para a construção de dispositivos óptico-eletrônicos é importante a presença de gap. Com isso, é possível controlar a absorção de luz e a condução elétrica no material, ou seja, utilizar as propriedades de um semicondutor típico. Para tal finalidade existem algumas formas de induzir gap no grafeno. Uma das técnicas mais conhecidas é induzir o gap em sistemas grafênicos a partir da criação de nanofitas de grafeno (GNR [do inglês, graphene

nanoribbon]). As nanofitas consistem em cortar uma linha fina de uma folha de grafeno com apenas algumas poucas unidades de átomos de carbono de largura, como mostra a figura 1.3. As propriedades eletrônicas das nanofitas dependem fortemente da morfologia da borda. Vários tipos de bordas foram estudadas, sendo duas mais presentes, as bordas *zigzag* (ZGNR) e as bordas *armchair* (AGNR). As nanofitas que possuem borda *zigzag* não são utilizadas para a aplicação em dispositivos optoeletrônicos pois seu comportamento é do tipo metálico [26, 27]. Já as nanofitas com borda *armchair* podem possuir gap dependendo da largura da fita. O gap aparece devido ao confinamento quântico gerado pela largura da fita [28, 29], fato que gera um comportamento típico dos semicondutores. Antes, as cargas estavam confinadas em um espaço grande, o plano extenso de uma folha de grafeno. Esta propriedade se altera ao cortar uma fita de poucos átomos de largura confinando as cargas em um espaço muito menor. Em sistemas cuja borda possui o formato *armchair* o corte da folha de grafeno induz uma quebra na aromaticidade do material. Isto faz com que exista uma pequena diferença nos tamanhos das ligações, provocando uma quebra de simetria. Já em nanofitas com borda *zigzag* o corte e o confinamento não provocam uma perda de aromaticidade, não gerando gap no material.

O foco do nosso estudo são as nanofitas com borda *armchair* (AGNR), as quais podem ser separadas em famílias. Cada família é caracterizada pela largura da nanofita,  $N = 3p$ ,  $N = 3p + 1$  e  $N = 3p + 2$ , onde  $N$  é a largura da nanofita (número de átomos de carbono) e  $p$  é um inteiro a partir de 1 [30, 31] (ver figura 1.3). As famílias  $N = 3p$  e  $N = 3p + 1$  possuem um comportamento semicondutor apresentando um gap considerável. A família  $N = 3p + 2$  apresenta um comportamento quasi-metálico possuindo um gap considerável apenas para pequenas larguras ( $N \leq 17$ ) [30, 31].

A síntese de GNR's pode ser feita de algumas formas. As primeiras técnicas para a obtenção das nanofitas foram do tipo "top-down", como o molde litográfico a partir do grafeno [26, 32] ou o corte de nanotubos de grafeno, transformando-os em fitas [33, 34]. Contudo, tais técnicas apresentam baixo rendimento e falta de precisão no controle da estrutura da borda, fator determinante para o seu comportamento eletrônico. Em contrapartida, síntese a partir de métodos "bottom-up", em solução, apresentam uma forma de fabricar nanofitas planas, homogêneas e com bordas bem definidas[35]. De fato, já foram feitas nanofitas com  $> 200nm$  de comprimento com bordas bem definidas utilizando esse método [35].

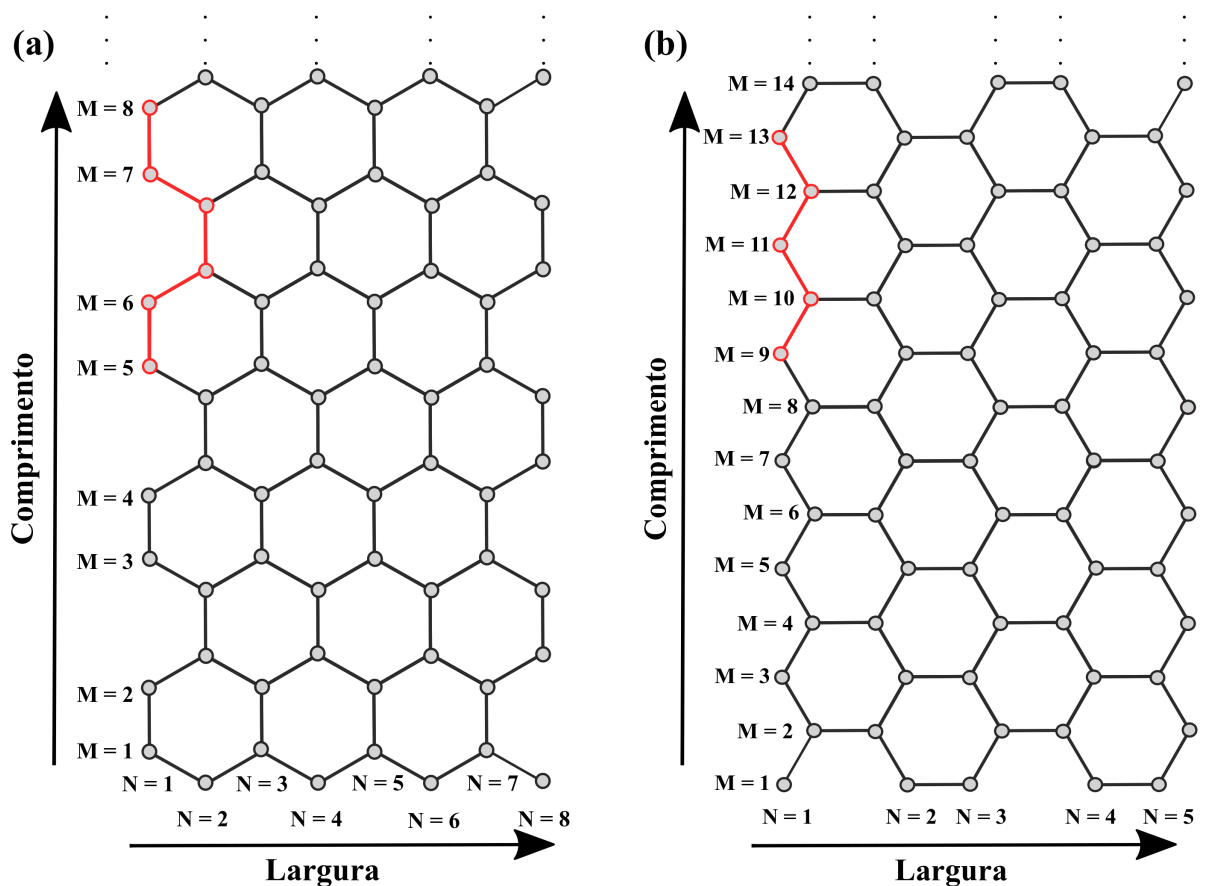


Figura 1.3: Representação das nanofitas de grafeno armchair (a) e zigzag (b).

### 1.3 Quasipartículas do Sistema

Um fator muito importante para que as aplicações em dispositivos sejam bem compreendidas e satisfatórias é o entendimento de como o transporte de cargas é dado nesse material. Algumas das propriedades eletrônicas de interesse apresentadas nas AGNRs vêm da natureza dos portadores de carga presente nesse material. De fato, foi mostrado que em AGNR, assim como em outros materiais orgânicos, há a presença de quasipartículas [36, 37, 38, 39].

O transporte de carga em AGNR é mediado por quasipartículas. A quasipartícula que estará presente no sistema depende de certas condições iniciais. Foram observados três tipos de quasipartículas em AGNR: pólarons, bipólarons e sólitons [40] (vide figura 1.4). Para entender tais quasipartículas considere primeiramente a injeção de um buraco na banda de valência de um sistema orgânico. Como a rede de um composto orgânico é maleável (não rígida), é energeticamente favorável localizar a carga em uma região distorcida do sistema ao invés de distribuí-la por toda a estrutura [41]. Dois níveis eletrônicos surgem no interior do gap dada a região carregada e bem localizada. Essa carga localizada em uma dada região do sistema, associada à deformação da rede, é o que chamamos de *pólaron*. Essa quasipartícula possui spin  $\frac{1}{2}$  e carga  $\pm e$ , dependendo da carga injetada/retirada do sistema. Supondo que o pólaron foi criado a partir da injeção de um buraco (remoção de um elétron), podemos retirar do sistema o elétron restante do nível intragap do pólaron. Assim, pode ocorrer a formação de um *bipólaron*. Tal quasipartícula é energeticamente favorável à formação de dois pólarons separados. Um bipólaron é caracterizado por uma região polarizada acompanhada de uma forte distorção da rede do sistema e dois níveis de energia intragap, mais centralizados do que os do pólaron.



Bipólarons têm spin 0 e carga  $\pm 2e$ . É importante ressaltar que, nesse caso, a localização da carga associada a uma distorção de rede caracteriza um forte acoplamento elétron-fónon [42]. Finalmente, um sóliton é uma quasipartícula associada à uma mudança nos padrões de ligações, separando duas fases no material. Essa quasipartícula é caracterizada por um estado eletrônico degenerado, presente no meio do gap. Tal estado pode ser ocupado por um, dois ou nenhum elétron. Se o estado for ocupado por 1 elétron, o sóliton é dito neutro e apresenta spin  $\frac{1}{2}$ . Caso contrário, se for ocupado por 2 ou nenhum elétron, o sóliton possui carga  $\pm e$  e apresenta spin 0.

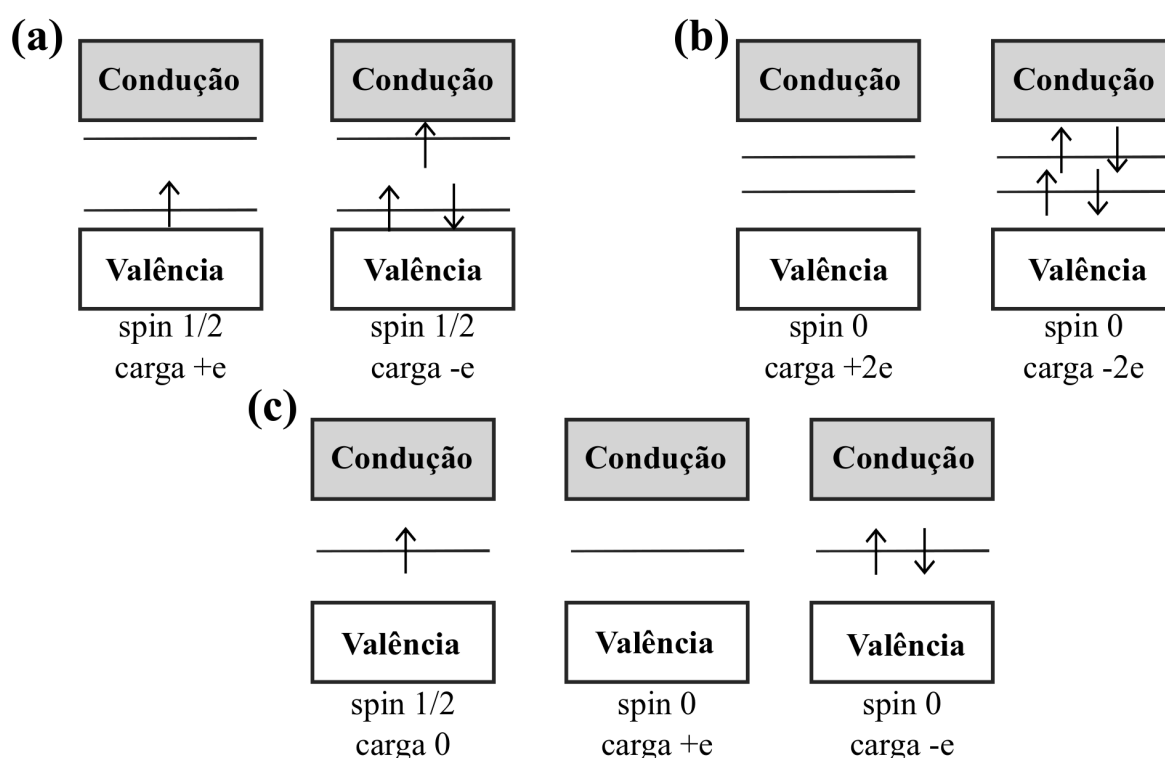


Figura 1.4: Representação esquemática das quasipartículas em um semicondutor. (a) níveis de energia referentes a um pólaron. Positivamente carregado à esquerda e negativamente carregado à direita. (b) níveis de energia referentes a um bipólaron. Positivamente carregado à esquerda e negativamente carregado à direita. (c) níveis de energia referentes a um sóliton. Neutro à esquerda. Positivamente carregado no centro e negativamente carregado à direita.

Sabemos que os portadores de carga em semicondutores orgânicos geralmente têm

origem na interação entre elétrons e rede, ou seja, são oriundos da interação elétron-fônon. De forma distinta à semicondutores inorgânicos, o transporte de carga ocorre em virtude de defeitos na rede (distorção) e da interação entre a cadeia e a nuvem eletrônica. Portanto, no nosso contexto, os responsáveis pela condução e pelos fenômenos físicos envolvendo o transporte de carga no interior dos componentes eletrônicos orgânicos são as quasipartículas citadas acima: pólarons, bipólarons e sólitons.

## **1.4 Objetivos**

AGNRs têm grande foco dentro da comunidade científica atual devido ao seu potencial para aplicações tecnológicas. Dentre algumas aplicações, a que mais nos interessa nesse trabalho é a em óptico-eletrônica, para a fabricação de dispositivos. Dito isso, é de suma importância um bom entendimento do mecanismo de transporte de carga presente nesses materiais. Mais especificamente, saber caracterizar as quasipartículas condutoras presentes no sistema, bem como sua massa efetiva, sua velocidade terminal, etc.

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a dinâmica dos portadores de carga presentes em AGNRs com o intuito de caracterizar esses portadores. Merece atenção especial a determinação da massa efetiva de tais portadores, dado que é uma propriedade essencial para se determinar a mobilidade das cargas no material. Outros dois pontos importantes para o estudo são o entendimento de qual quasipartícula se encontra presente em cada tipo de sistema, para dada condição inicial e a compreensão de como esses portadores de carga são criados no sistema. São debatidas duas hipóteses, criação por dissociação de éxcitons vs criação direta,

onde defendemos a segunda hipótese e mostramos evidências para isso.

Dos objetivos específicos, podemos citar:

1. Identificar como é dada a criação das quasipartículas nos sistemas;
2. Identificar quais quasipartículas o sistema apresenta;
3. Quantificar o tempo de criação para cada tipo de quasipartícula presente nos sistemas;
4. Caracterizar a velocidade terminal de pólarons e bipólarons em AGNRs, submetidas à um campo externo;
5. Quantificar a massa efetiva das quasipartículas presentes em cada sistema.

A dissertação está organizada da seguinte forma. No capítulo 2, estruturamos de forma sucinta, porém completa, a metodologia utilizada para o desenvolvimento do presente trabalho. Ainda dentro desse mesmo capítulo, apresentamos os parâmetros utilizados nas simulações. Nos capítulos 3 e 4 são apresentados os resultados obtidos, seguidos da discussão sobre esses resultados. No capítulo 3 tratamos o tempo de criação dessas quasipartículas em nanofitas de grafeno com borda *armchair*, bem como o entendimento de como é dado o mecanismo de geração de carga. No capítulo 4 apresentamos a caracterização dos portadores de carga nesse mesmo sistema. Finalmente, no capítulo 5, apresentamos as conclusões do trabalho. No capítulo ?? encontram-se os artigos submetidos durante a elaboração da dissertação. O capítulo 6 é um apêndice que apresentada a teoria necessária para um bom entendimento da metodologia utilizada.

## CAPÍTULO 2

## METODOLOGIA

Para conhecer as propriedades eletrônicas e de transporte de um material é necessário ter um entendimento sobre a estrutura de bandas do mesmo. Contudo, o estudo da estrutura de bandas e das propriedades de transporte em materiais é feita a partir da equação de Schrödinger e, para a maioria dos casos, teríamos que levar em conta uma enorme quantidade de interações, visto que o problema apresenta uma quantidade expressiva de corpos envolvidos. Tal procedimento é inviável, até mesmo computacionalmente. Assim, para tratar problemas dessa natureza, existem diferentes aproximações. Algumas são muito bem conhecidas e apresentam resultados que estão de acordo com a teoria e/ou resultados experimentais.

Uma aproximação muito conhecida no meio da física atômica e molecular é a aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta aproximação, os núcleos são considerados "parados" quando comparados ao movimento dos elétrons, que se movem com uma velocidade muito maior. Desconsiderando a dinâmica dos núcleos, a solução se resume a resolver um problema

predominantemente eletrônico e, assim, encontrarmos as energias permitidas para o sistema. Porém, a aproximação de Born-Oppenheimer é controversa quando aplicada ao grafeno[43]. Em sistemas grafênicos o tempo de relaxamento para os núcleos não é muito maior quando comparado ao dos elétrons. Contudo, grandes cadeias carbônicas apresentam uma boa concordância quando submetidas a aproximação *tight-binding*. Esta também é muito conhecida na área de materiais. Aqui, fizemos o uso desta considerando a aproximação de primeiros vizinhos. Tal simplificação é muito útil na descrição de sistemas que possuem interação de muitos corpos, sendo viável de ser tratada computacionalmente. Essa aproximação se mostrou muito eficaz na descrição de sistemas compostos a base de carbono, nos quais as propriedades eletrônicas do material podem ser consideradas como provenientes principalmente dos elétrons  $\pi$  presentes no orbital  $p_z$ . Dado que as propriedades eletrônicas do nosso sistema vêm dos elétrons  $\pi$ , o modelo apresenta boa concordância qualitativa com resultados experimentais.

No presente trabalho, estudamos a dinâmica dos portadores de carga em nanofitas de grafeno com borda *armchair* sob a influência de um campo elétrico externo. Para tanto, utilizamos uma generalização 2D do modelo SSH [44] e fizemos uso do método *tight-binding* com aproximação de primeiros vizinhos. A rede é tratada numa aproximação harmônica. Tratamos os elétrons  $\pi$  a partir do formalismo da segunda quantização por meio da equação de Schrödinger dependente do tempo. Para que o modelo *tight-binding* levasse em consideração um campo elétrico aplicado, fizemos alterações no mesmo. A metodologia será separada em duas partes: a solução estática e a evolução temporal.

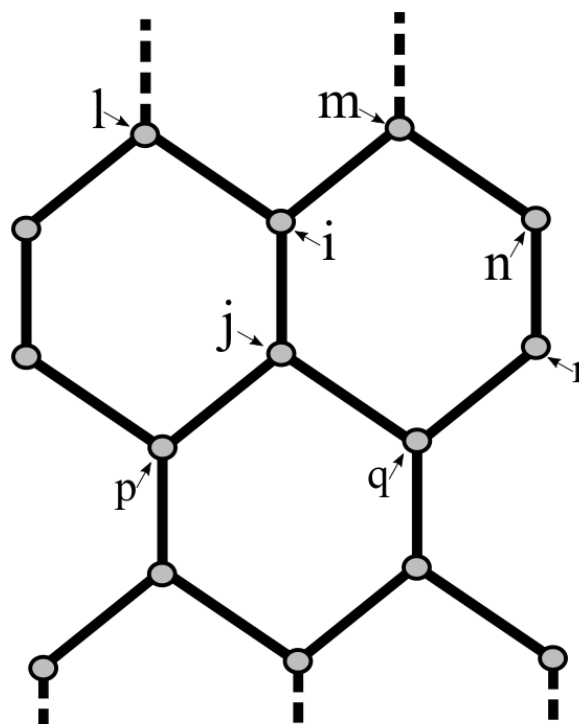


Figura 2.1: Representação esquemática de uma AGNR. Os índices são usados para representar um dado sítio. Note que, na maioria dos casos, cada sítio se liga à 3 sítios vizinhos, como no caso do sítio  $i$ . No entanto, há casos, nas bordas, em que um sítio possui apenas dois vizinhos.

## 2.1 Formulação

O sistema que estudamos pode ser visto esquematicamente na figura 2.1, na qual as letras servem de rótulo para especificar sítios do sistema. Como estamos dentro da aproximação *tight-binding*, um sítio é caracterizado pelo conjunto de um átomo de carbono e todos os seus elétrons, com o do elétron  $\pi$  presente no orbital  $2p_z$ . Tal sistema consiste em uma nanofita de grafeno com borda armchair.

Para resolver o problema partimos de uma Hamiltoniana modelo da forma  $H = H_{rede} + H_{\pi} + H_{\pi-rede}$ , em que o primeiro termo descreve o comportamento da rede, ou seja, as posições dos sítios, o segundo termo concerne à parte eletrônica do sistema — os elétrons- $\pi$

— tratados no formalismo da segunda quantização e a terceira parte é responsável pelo acoplamento entre a parte eletrônica e a rede, interação elétron-fônon. Para a descrição do sistema são considerados apenas as interações elétron-rede — elétron-fônon —, os elétrons  $\pi$  e os fônons (rede). Não há interação elétron-elétron. A parte que trata a rede é resolvida a partir de uma aproximação harmônica [44]. Nesse sentido, a primeira parte da Hamiltoniana assume a forma:

$$H_{rede} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{M} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K \eta_{i,j}^2, \quad (2.1)$$

em que  $P_i$  é o momento do  $i$ -ésimo sítio com massa  $M$ .  $K$  é a constante de força associada com as ligações  $\sigma$  [44].  $\eta_{i,j}$  representa a variação do comprimento das ligações  $\sigma$ , ou seja, representa a distorção da rede associada à ligação entre os sítios  $i$  e  $j$ .

A parte eletrônica, governada por  $H_\pi$ , descreve a dinâmica dos elétrons- $\pi$ , de acordo com a seguinte equação,

$$H_\pi = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} \left\{ t_0 C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + H.C. \right\} \quad (2.2)$$

A notação  $\langle i, j \rangle$  indica que a soma sobre os elétrons  $\pi$  considera apenas sítios vizinhos  $i$  e  $j$ , com spin  $s$  (vide figura 2.1).  $C_{i,s}^\dagger$  e  $C_{i,s}$  denotam, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de um elétron- $\pi$  no sítio de respectivo índice, com spin  $s$ . H.C. significa hermitiano conjugado

O acoplamento entre a parte eletrônica e a rede é dada pela equação,

$$H_{\pi-rede} = \alpha \sum_{\langle i,j \rangle, s} \eta_{i,j} \left\{ C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + C_{j,s}^\dagger C_{i,s} \right\}. \quad (2.3)$$

Podemos aproximar as integrais de hopping por uma expansão em primeira ordem ao assumir o modelo *tight-binding* para os elétrons- $\pi$ . Tal expansão é válida quando as variações nas ligações  $\sigma$  são pequenas. Isso é razoável visto que as ligações  $\sigma$  são da ordem de 1,42 Å e as deformações sofridas entre sítios vizinhos são da ordem de 0,03 Å, ou seja, uma variação menor que 2,5%. Assim, a integral de transferência dos elétrons de um sítio para o outro é dada por:

$$t_{i,j} = t_0 - \alpha \eta_{i,j}. \quad (2.4)$$

onde, na equação 2.4,  $t_0$  é a integral de *hopping* para a rede igualmente espaçada.  $\alpha$  é a constante de acoplamento elétron-fônon e  $\eta_{i,j}$  é o deslocamento relativo dos sítios em relação às suas posições de equilíbrio, ou seja, a distorção de rede. Portanto, note que a junção da rede com os elétrons- $\pi$  é dada pelo termo  $t_{i,j}$ , ou seja, o nosso modelo não trata a rede e os elétrons de forma independente. No caso do grafeno, a integral de hopping  $t_0$  é quantificada em 2,7eV (valor obtido na literatura[6]). A constante  $\alpha$  têm valor de 5,2eV/Å, valor obtido a partir de gap tuning e comparação com valores experimentais[45]. Dito isso, o termo  $t_{i,j}$  nos dá a amplitude de probabilidade de encontrar o elétron- $\pi$  do sítio  $i$  no sítio  $j$ , vizinho.



## 2.2 Solução Estática

A solução do problema começa encontrando-se um estado inicial auto-consistente. Para tanto, resolvemos o problema no regime estático,  $P_i = 0$ . Nosso objetivo é conseguir encontrar novos operadores que façam com que nossa Hamiltoniana seja escrita na forma diagonal, ou seja,

$$\begin{aligned}
 H &= - \sum_{k,k',i} \psi_{i,k'}^* \psi_{i,k} E_{k'} a_k^\dagger a_{k'} \\
 &= - \sum_{k,k'} \left( \sum_i \psi_{i,k'}^* \psi_{i,k} \right) E_{k'} a_k^\dagger a_{k'} \\
 &= - \sum_{k,k'} \delta_{k,k'} E_{k'} a_k^\dagger a_{k'} \\
 &= - \sum_k E_k a_k^\dagger a_k
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

na qual  $E_k$  representa as autoenergias do sistema. O índice  $k$  denota os orbitais existentes no determinante de Slater. Assim, expandimos os operadores  $C_i^\dagger$  e  $C_i$  em função de novos operadores  $a_k^\dagger$  e  $a_k$ , respectivamente, na expectativa de encontrarmos uma forma diagonal para o Hamiltoniano. Assim,

$$C_i^\dagger = \sum_k \psi_{i,k}^* a_k^\dagger \quad \text{e} \quad C_i = \sum_k \psi_{i,k} a_k \tag{2.6}$$

substituindo as expansões acima no Hamiltoniano, a parte eletrônica ( $H_\pi + H_{\pi\text{-rede}}$ ) assume a

forma:

$$H_{ele} = - \sum_{\langle i,j \rangle, s, k, k'} \left\{ t_{ij} \psi_{i,k}^* a_k^\dagger \psi_{j,k'} a_{k'} + t_{ij}^* \psi_{j,k}^* a_k^\dagger \psi_{i,k'} a_{k'} \right\} \quad (2.7)$$

realizando uma troca de índices mudos e colocando o que é possível em evidência, chegamos na seguinte equação:

$$H_{ele} = - \sum_{k, k', s} \left( \sum_{\langle i,j \rangle} [t_{i,j} + t_{j,i}^*] \psi_{j,k}^* \right) \psi_{i,k'} a_k^\dagger a_{k'} \quad (2.8)$$

Para que esse Hamiltoniano seja diagonal a condição de diagonalização (equação 2.5) exige que os coeficientes de expansão satisfaçam a seguinte relação:

$$E_k \psi_{i,k}^* = \sum_{\langle i,j \rangle} [t_{i,j} + t_{j,i}^*] \psi_{j,k}^* \quad (2.9)$$

onde  $\langle i, j \rangle$  indica que  $i$  e  $j$  são sítios vizinhos (levando em conta as condições de contorno periódicas do sistema). O problema acima pode ser descrito em forma matricial. Dessa forma, o problema eletrônico passa a ser diagonalizar a matriz composta pelos termos  $t_{i,j}$ . Por exemplo,

para um sistema de largura  $N = 4$  e comprimento  $M = 2$  tal matriz é dada por:

$$\begin{bmatrix}
 0 & t_{12} & 0 & t_{14} & t_{15} & 0 & 0 & 0 \\
 t_{21} & 0 & t_{23} & 0 & 0 & t_{26} & 0 & 0 \\
 0 & t_{32} & 0 & t_{34} & 0 & 0 & t_{37} & 0 \\
 t_{41} & 0 & t_{43} & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{48} \\
 t_{51} & 0 & 0 & 0 & 0 & t_{56} & 0 & t_{58} \\
 0 & t_{62} & 0 & 0 & t_{65} & 0 & t_{67} & 0 \\
 0 & 0 & t_{73} & 0 & 0 & t_{76} & 0 & t_{78} \\
 0 & 0 & 0 & t_{84} & t_{85} & 0 & t_{87} & 0
 \end{bmatrix}
 \begin{bmatrix}
 \psi_{1,k}^* \\
 \psi_{2,k}^* \\
 \psi_{3,k}^* \\
 \vdots \\
 \psi_{8,k}^*
 \end{bmatrix}
 = E_k
 \begin{bmatrix}
 \psi_{1,k}^* \\
 \psi_{2,k}^* \\
 \psi_{3,k}^* \\
 \vdots \\
 \psi_{8,k}^*
 \end{bmatrix}
 \quad (2.10)$$

lembrando que  $N$  e  $M$  são, respectivamente, a quantidade de sítios na largura e no comprimento do sistema.

Para tanto, precisamos primeiro de um conjunto inicial de coordenadas. Em posse dos valores de  $t_0$  e  $\alpha$ , escolhemos um conjunto inicial  $\{\eta_{i,j}\}$  e, a partir daqui, podemos construir a matriz dos  $t$ 's utilizando a equação  $t_{i,j} = t_0 - \alpha\eta_{i,j}$ . Após diagonalizar a matriz dos  $t$ 's, temos os autovetores e os autovalores, que são, respectivamente, as funções de onda e as energias. Como estamos no caso estacionário, resolvemos a seguinte equação de Euler-Lagrange:

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

em que  $\xi$  representa as coordenadas do sítio.

Precisamos obter o valor esperado da Lagrangeana,  $\langle \Psi | L | \Psi \rangle$ , na qual  $\Psi$  é a função de

onda encontrada no problema eletrônico, para então resolver a equação acima. Sabemos que,

$$L = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K \eta_{i,j}^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_{ij} C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + t_{ij}^* C_{j,s}^\dagger C_{i,s}) \quad (2.12)$$

daí, podemos calcular o valor esperado da seguinte forma:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K \eta_{i,j}^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} \{t_{ij} B_{i,j} + \text{c.c.}\}, \quad (2.13)$$

onde  $B_{i,j}$  é dado por:

$$B_{i,j}(t) = \sum'_{k,s} \psi_{k,s}^*(i, t) \psi_{k,s}(j, t) \quad (2.14)$$

o apóstrofo no somatório indica que a soma leva em conta apenas os estados ocupados.

Voltando para a equação 2.13 e resolvendo-a para o caso estacionário, a partir da equação 2.11, temos:

$$\eta_{i,j} = -\frac{\alpha}{K} B_{i,j} \quad (2.15)$$

Com a equação acima, usamos a condição de contorno periódica do sistema. Tal condição é dada por  $\sum_{\langle i,j \rangle} \eta_{i,j} = 0$ . Para que o sistema obedeça a condição de contorno, adicionamos

uma constante à equação 2.15, resultando em:

$$\eta_{i,j} = -\frac{\alpha}{K} B_{i,j} + \frac{\alpha}{NK} \sum_{\langle i,j \rangle} B_{i,j} \quad (2.16)$$

em que o acoplamento entre a parte eletrônica e a rede é feita pelos termos  $B's$ .

Assim, montamos o algoritmo para calcular os valores iniciais de maneira auto-consistente (S.C.F., *self consistent field*), que segue da seguinte forma:

- 1° ⇒ Escolhemos um conjunto inicial  $\{\eta_{i,j}\}$ ;
- 2° ⇒ Montamos a matriz  $t$ ;
- 3° ⇒ Diagonalizamos  $t$  e obtemos os  $E's$  e os  $\psi's$ ;
- 4° ⇒ Em posse dos  $\psi's$ , montamos um novo conjunto de coordenadas  $\{\eta_{i,j}\}$ ;
- 5° ⇒ Retornamos ao 2° passo.

Repetimos esse processo até que um certo critério de convergência predefinido seja alcançado. Após atingir convergência temos os conjuntos dos  $\{\eta_{i,j}\}$  e dos  $\{\psi_{k,i}\}$ . Estes são utilizados para fazer a evolução temporal do nosso sistema.

## 2.3 Dinâmica

A evolução temporal do sistema é feita a partir de um estado estacionário, encontrado previamente, auto-consistente com relação aos graus de liberdade dos elétrons e dos fônons. Depois disso, fazemos uso da equação de Schrödinger dependente do tempo e a resolvemos

para os elétrons  $\pi$  enquanto utilizamos a equação, agora completa, de Euler-Lagrange para a rede.

A equação 2.9 levou à um problema de autovetor-autovalor cuja solução nos forneceu os coeficientes da expansão 2.6. Seguindo do caso estacionário, temos os conjuntos de valores  $\{\eta_{i,j}\}$  e  $\{\psi_i\}$ . Admitindo que o sistema se inicia parado,  $\dot{\eta}_{i,j} = 0$ , utilizamos o teorema de Ehrenfest. Este teorema diz que os valores esperados de variáveis quânticas obedecem às equações clássicas do movimento. Ou seja, conhecendo o estado inicial  $\{\eta_{i,j}\}$  em um dado instante de tempo  $t$  podemos utilizar a equação de Schrödinger dependente do tempo para realizar a evolução temporal da parte eletrônica — funções de ondas encontradas no problema de autovetor-autovalor — e, assim, obtermos as funções de onda nesse instante  $|\phi_k(t)\rangle$ , que servirão de base para a obtenção de  $|\psi_k(t)\rangle$ . A dinâmica dos sítios é feita a partir da equação de Euler-Lagrange. A dependência da parte eletrônica nas posições dos sítios é responsável pelo acoplamento das equações do nosso sistema. Sabemos que a equação de Schrödinger é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_k(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi_k(t)\rangle \quad (2.17)$$

a partir daí a evolução temporal é dada por:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = e^{\frac{-i}{\hbar} H(t) dt} |\psi_k(t)\rangle. \quad (2.18)$$

Agora, podemos expandir as funções de onda ( $\{\psi_k\}$ ) na base dos autoestados do Ha-

miltoniano eletrônico ( $H_{ele}$ )

$$|\psi_k(t)\rangle = \sum_l D_{k,l} |\phi_l(t)\rangle \quad (2.19)$$

onde  $|\phi_l(t)\rangle$  é autoestado de  $H_{ele}(t)$ , ou seja,  $H_{ele}(t) |\phi_l(t)\rangle = \epsilon_l |\phi_l(t)\rangle$ . Substituindo a expansão no operador evolução temporal mostrado acima, equação 2.18, encontramos:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \sum_l e^{\frac{-i}{\hbar} \epsilon_l dt} |\phi_l(t)\rangle \langle \phi_l(t) | \psi_k(t) \rangle \quad (2.20)$$

Da diagonalização do Hamiltoniano eletrônico temos acesso ao conjunto  $|\psi_k(t)\rangle$  num dado instante de tempo  $t$ . Portanto, podemos encontrar os estados em instantes seguintes  $|\psi_k(t + dt)\rangle$ . Note que, para que o processo acima seja possível, devemos saber as autoenergias  $\epsilon_l$  e os autoestados  $|\phi_l\rangle$  do Hamiltoniano eletrônico em cada iteração, a cada instante. É importante ressaltar que a parte eletrônica e a rede são resolvidas simultaneamente.

Realizamos a evolução temporal da rede resolvendo a equação 2.21, equação de Euler-Lagrange.

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\xi}} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \xi} = 0 \quad (2.21)$$

na equação acima  $\xi$  e  $\dot{\xi}$  são as coordenadas dos sítios.

A partir da Hamiltoniana, podemos obter a Lagrangeana por uma simples troca de

sinal. O valor esperado da Lagrangeana é obtido da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 \langle L \rangle &= \langle T \rangle - \langle V \rangle \\
 &= \sum_{i,j} \frac{P_{ij}^2}{2M} \langle \Psi | \Psi \rangle - \sum_{i,j} \frac{K \eta_{i,j}}{2} \langle \Psi | \Psi \rangle \\
 &\quad + \sum_{\langle i,j \rangle, s} [t_0 - \alpha \eta_{i,j}] \langle \Psi | (C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + C_{j,s}^\dagger C_{i,s}) | \Psi \rangle
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

A partir da Lagrangeana, podemos encontrar um conjunto de três equações de movimento para a variável  $\eta_{i,j}$ , dependendo da quantidade de sítios vizinhos, bem como se são sítios de borda ou não (vide figura 2.1). As equações são:

$$\begin{aligned}
 F_{i,j}(t) = M \ddot{\eta}_{i,j} &= \frac{1}{2} K \{ \eta_{i,l} + \eta_{m,i} + \eta_{j,p} + \eta_{q,j} - 4\eta_{i,j} \} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \alpha \{ B_{i,l} + B_{m,i} + B_{j,p} + B_{q,j} - 4B_{i,j} + c.c. \}.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

$$\begin{aligned}
 F_{n,m}(t) = M \ddot{\eta}_{n,m} &= \frac{1}{4} K \{ 3\eta_{n,r} + 2\eta_{k,m} + 2\eta_{m,i} - 7\eta_{n,m} \} \\
 &\quad + \frac{1}{4} \alpha \{ B_{n,r} + B_{k,m} + B_{m,i} - 7B_{n,m} + c.c. \}.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

$$\begin{aligned}
 F_{n,r}(t) = M \ddot{\eta}_{n,r} &= \frac{1}{4} K \{ 3\eta_{n,m} + 3\eta_{r,q} - 6\eta_{n,r} \} \\
 &\quad + \frac{1}{4} \alpha \{ 3B_{n,m} + 3B_{r,q} - 6B_{n,r} + c.c. \}.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$



As equações acima descrevem a dinâmica da rede. Lembramos que a equação acima está acoplada à parte eletrônica por meio dos termos  $B's$ . A equação 2.23 se refere ao caso onde não há sítio de borda. As equações 2.24 e 2.25 referem-se, respectivamente, aos casos onde há um sítio de borda e dois sítios de borda.

## 2.4 Inclusão do Campo Elétrico

É necessária a aplicação de um campo elétrico para que haja evolução temporal do sistema além da evolução temporal observada no estado estacionário. Este é imbutido no modelo a partir de um potencial vetor  $\vec{A}(t)$  incluído na equação 2.4, que assume a forma,

$$t_{i,j} = e^{-i\gamma\vec{A}}[t_0 - \alpha\eta_{i,j}] \quad (2.26)$$

em que  $\gamma \equiv \frac{ea}{\hbar c}$ .  $e$  é a carga elementar,  $c$  a velocidade da luz no vácuo e  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . O campo elétrico é dado por:  $E = -\frac{1}{c}\dot{A}$ .

O potencial vetor introduzido não varia na posição, somente ocorre variação temporal  $\vec{A}(t)$ . Portanto, podemos afirmar que o campo magnético do sistema será sempre nulo ( $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}(t)$ ), ou seja, teremos um campo elétrico constante.

O campo elétrico externo é aplicado de forma adiabática no sistema. Isso é feito para

evitar erros numéricos. A inclusão respeita a seguinte equação:

$$\vec{A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{if } t < 0, \\ -\frac{1}{2}c\vec{E} \left\{ t - \frac{\tau}{\pi} \sin\left(\frac{\pi t}{\tau}\right) \right\} & \text{if } 0 \leq t < \tau, \\ -c\vec{E} \left\{ t - \frac{\tau}{2} \right\} & \text{if } t > \tau, \end{cases} \quad (2.27)$$

na qual  $t_f$  é o tempo total de simulação e  $\tau$  é o tempo necessário até que o campo elétrico atinja sua intensidade máxima. Nos nossos estudos,  $\tau = 100fs$ .

## 2.5 Detalhes da Simulação

O modelo supracitado foi implementado pelo grupo de Física Atômica e Molecular da Universidade de Brasília (UnB) utilizando-se a linguagem de programação Fortran 90 compilada a partir de um compilador intel ifort. Todas as simulações foram realizadas nos computadores do Laboratório de Super Computação para Sistemas Complexos da UnB. Os tempos de simulação variam de poucos minutos à 45 dias, dependendo do tamanho do sistema e dos limites de convergência predefinidos.

## CAPÍTULO 3

# CRIAÇÃO DIRETA ULTRA-RÁPIDA DE

# QUASIPARTÍCULAS EM AGNR

### 3.1 Preliminares

Como dito em capítulos anteriores, a alta expectativa em relação às aplicações de grafeno em óptica-eletrônica requerem o seu recorte em moldes chamados de nanofitas. Tais nanofitas apresentam propriedades físicas distintas que dependem da geometria da borda da mesma. As de maior importância para a fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos são as nanofitas com borda armchair (AGNRs). Ainda, já discutimos que algumas das propriedades eletrônicas não usuais presentes nesses sistemas (AGNRs) derivam da natureza peculiar do transporte de carga neles presentes. O transporte se dá por meio de quasipartículas. Dentre outras, estamos preocupados com o entendimento do comportamento de três quasipartículas específicas: pólarons, bipólarons e sólitons. Pólarons são quasipartículas caracterizadas por dois níveis de

energia dentro do gap, spin  $\pm\frac{1}{2}$ , carga  $\pm e$  e associados à uma distorção local da rede. Bipolarons, por sua vez, apresentam dois níveis de energia mais centralizados dentro do gap quando comparados aos dos polarons. Possuem carga  $\pm 2e$ , não apresentam spin e carregam consigo uma distorção de rede mais forte. Já os sólitons são quasipartículas associadas a uma mudança nos padrões de ligação, separando duas fases no material. É caracterizado por um estado degenerado no meio do gap (mid-gap) que pode ser ocupado por 1, 2 ou nenhum elétron. Se ocupado por um elétron, o sóliton é dito neutro e apresenta spin  $\frac{1}{2}$ . Senão, o estado degenerado é ocupado por 0 ou 2 elétrons. Nesse caso, o sóliton apresenta carga  $\pm e$  e não possui spin.

Ao falarmos sobre a eficiência de dispositivos baseados em AGNRs, um dos principais aspectos que precisamos entender é como se dá o mecanismo de criação dos portadores de carga neles presentes. Como regra geral, excitar um material orgânico — e AGNRs em particular — gera a criação de éxcitons. Éxciton é uma quasipartícula caracterizada por um par elétron-buraco ligados entre si. No entanto, devido à baixa constante dielétrica apresentada por materiais orgânicos, é esperado que os éxcitons sejam fortemente ligados. Isso é uma grande desvantagem em relação ao transporte de carga, pois um éxciton estável requer uma grande quantidade de energia para ser dissociado e produzir cargas livres e opostas (possibilidade de corrente elétrica). De modo geral, um éxciton estável dificulta a separação de carga, além de gerar um atraso considerável entre a absorção de fótons e a geração de carga. Em contrapartida, experimentais reportam a geração de carga em materiais orgânicos dentro da escala ultra-rápida ( $< 100\text{fs}$ ) [46]. Conjuntamente, esse dois fatos indicam à possibilidade da criação dos portadores de carga nesses materiais se darem de forma direta. A ideia baseia-se em, ao invés da geração de éxcitons através de uma foto-excitação, e depois sua dissociação, seria possível a

criação direta das quasipartículas. Recentemente, Heeger [47] propôs que a geração de carga em materiais de heterojunção em massa têm duas origens: dissociação de éxcitons e criação direta. Heeger argumenta que o último é predominante. Isso explicaria o observado — a criação de cargas no regime ultra-rápido. Segundo Heeger, a criação de carga ultra-rápida seria uma consequência da incerteza quântica, que forneceria uma amplitude de probabilidade imediata de achar o portador. A função de onda de um material de heterojunção é uma superposição coerente de autofunções da equação de Schrödinger que descreve a nanoestrutura do material. Antes do colapso da função de onda, o estado inicial delocalizado tem uma amplitude de probabilidade imediata de ser encontrado em ambos os materiais. O colapso da função de onda em diferentes materiais levariam ao surgimento da carga localizada. No entanto, tais argumentos sofreram grandes críticas e o assunto ainda está aberto para debates. Por isso, é importante estudar esse processo em AGNRs.

## **3.2 O Problema**

Nós investigamos o tempo de criação de portadores de carga em AGNRs por meio da simulação da injeção de um buraco. Apresentamos os resultados para diferentes portadores de carga e para nanofitas de várias larguras distintas. Os resultados indicam que, dependendo da família da nanofita e da natureza da quasipartícula, diferentes tempos de criação são observados. No entanto, todos na escala ultra-rápida ( $< 100fs$ ). Isto sugere que, como nos materiais estudados por Heeger, o mecanismo de criação direta também se dá em AGNRs. Notamos que o comportamento de cada sistema, bem como as propriedades dos portadores são distintas.

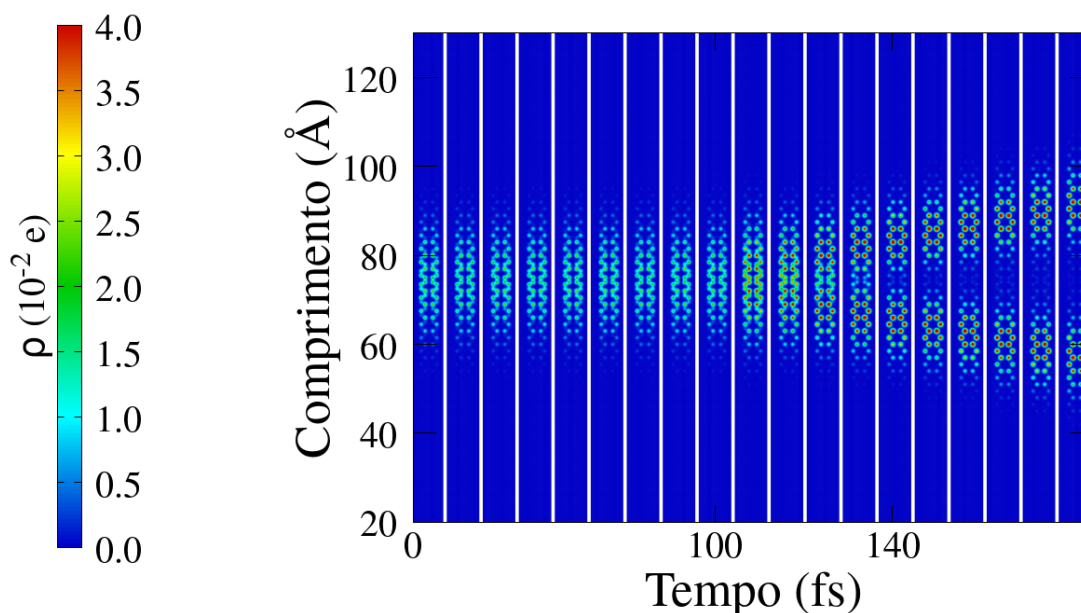


Figura 3.1: Evolução temporal da densidade de carga em uma AGNR sujeita à injeção de um buraco no instante  $100\text{fs}$ . O pólaron original divide-se em dois portadores de carga fortemente localizados.

O tempo de criação da quasipartícula pode, ou não, depender da densidade de carga. Ainda, alguns portadores surgem mais rapidamente em nanofitas mais largas, enquanto outros apresentam comportamento contrário. Este é um primeiro passo para entender a natureza do processo de criação de carga em AGNRs.

### 3.3 Resultados

É importante ressaltar que, para simular a criação de carga, consideramos todos os sistemas inicialmente carregados com um portador, dado que o processo de localização de carga acontecia apenas quando o sistema estava inicialmente carregado[40]. Isto acontece pois, para que pólaron, bipólaron e sóliton possam aparecer no sistema, um certo grau de simetria tem

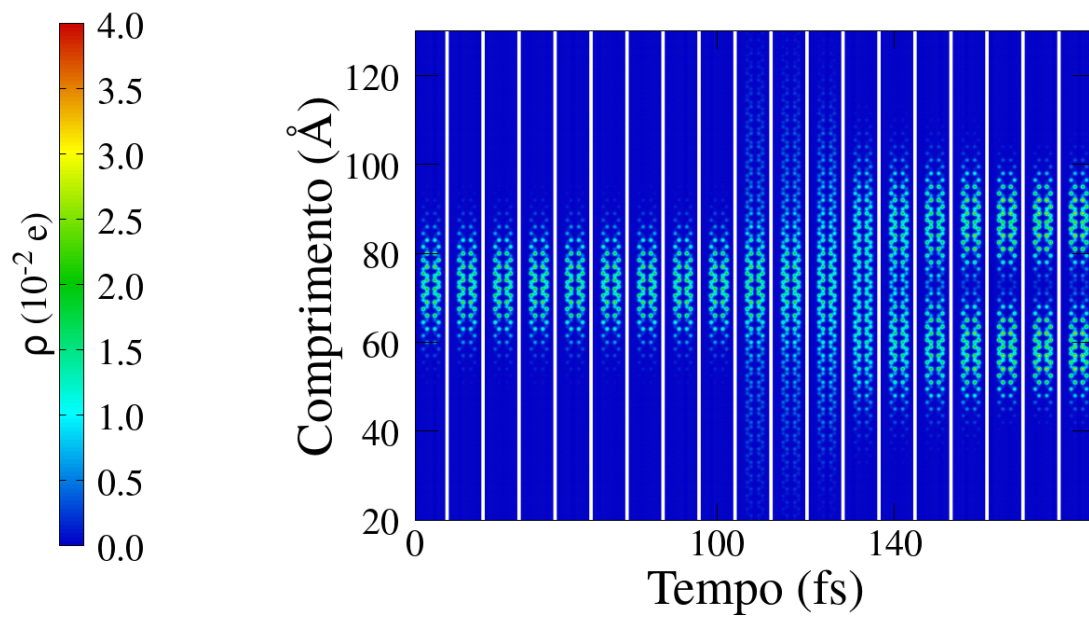


Figura 3.2: Evolução temporal da densidade de carga em uma AGNR sujeita à injeção de um buraco no instante  $100\text{fs}$ . O pólaron divide-se de forma similar ao da imagem anterior, porém, resultando em dois portadores menos localizados.

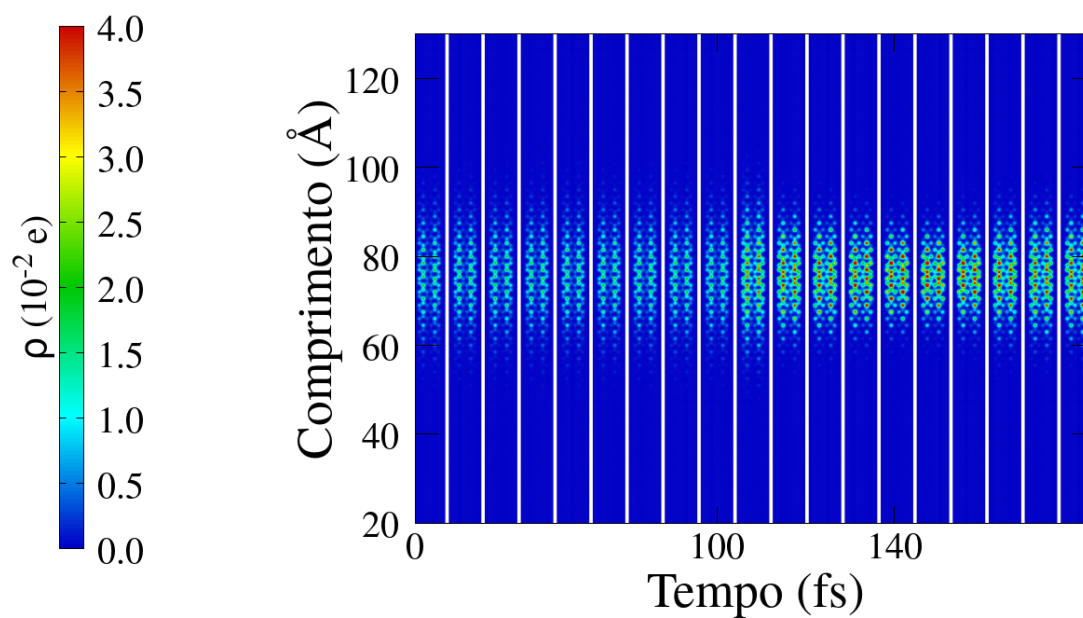


Figura 3.3: Evolução temporal da densidade de carga em uma AGNR sujeita à injeção de um buraco no instante  $100\text{fs}$ . Não há divisão do pólaron inicial em novos ramos, apenas um aumento na densidade de carga previamente existente.



que ser quebrado. Isso é corroborado com resultados apresentados anteriormente [40]. Portanto, todas as simulações foram iniciadas com o sistema portando um pólaron positivo. Após um intervalo de tempo de  $100f_s$  injetamos um segundo buraco no sistema. Nesse ponto, diferentes comportamentos são observados. As figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram os três possíveis resultados da consequência da injeção de um segundo buraco em AGNRs. Essas apresentam a evolução temporal do perfil da densidade de carga em nanofitas armchair. As figuras 3.1 e 3.2 mostram uma região de carga localizada — um pólaron — se separando em duas, por volta de  $100f_s$ . Note que os dois casos são bem diferentes. A figura 3.1 mostra duas ramificações com perfis de carga consideravelmente mais espalhados quando comparados com os perfis da figura 3.2. Tal fato é evidenciado pela diferença no padrão das cores. Em ambos os casos as ramificações apresentadas pelas cargas emergentes se distanciam do padrão já existente anteriormente, devido à repulsão coulombiana. A figura 3.3 mostra um cenário diferente. Não há ramificação, há apenas um aumento da densidade de carga. Tal aumento é perceptível a partir de  $100f_s$ , quando a segunda ionização é feita. Esses três casos correspondem a três diferentes quasipartículas sendo criadas como consequência da injeção de um segundo buraco no sistema.

Para obtermos uma caracterização confiável de cada uma das quasipartículas emergentes nos esquemas acima, analisamos a evolução temporal dos níveis de energia. Dessa forma, a figura 3.4 mostra os mesmo três processos esquematizados nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3, respectivamente, mas agora de um ponto de vista energético. Note que para tempos menores do que  $100f_s$  dois níveis intragap já estão presentes (mostrados em vermelho), indicando a presença de um pólaron no sistema. Ao atingir a marca de  $100f_s$ , indicado pela linha verde pontilhada, esses níveis são perturbados (injeção do segundo buraco no sistema) e produzem resultados distintos.

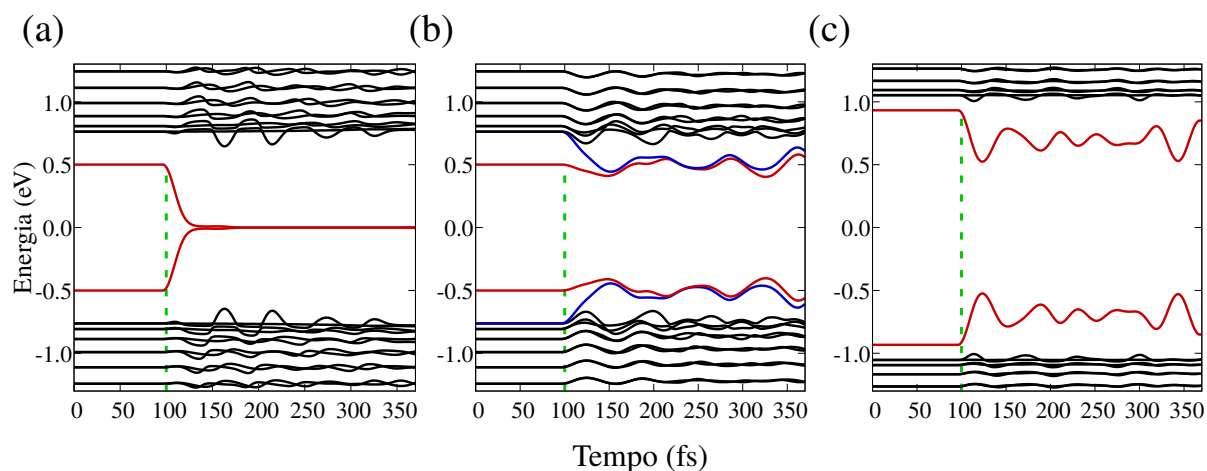


Figura 3.4: Evolução temporal dos níveis de energia correspondentes aos mostrados na figura 3.1. As linhas vermelhas representam os dois níveis *intragap* iniciais, caracterizando a existência de um pólaron. As linhas verdes pontilhadas sinalizam o instante em que o buraco foi injetado no sistema. (a) O pólaron se divide em um par de sólitons, representado pelos dois níveis de energia degenerados presentes no meio do gap. Em (b) o surgimento de um segundo pólaron, caracterizado pela aparência de duas linhas azuis que se juntam às vermelhas preexistentes. (c) Os níveis de energia presentes inicialmente no gap, caracterizando um pólaron, entram ainda mais no gap, tornando-se um bipólaron.

Na figura 3.4-(a), os níveis de energia no interior do gap colapsam em um nível degenerado exatamente no meio do gap. Isto demonstra que a ramificação presente na figura 3.1 corresponde à criação de dois sólitons. Por outro lado, a figura 3.4-(b) mostra que os níveis energéticos intragap sofrem uma perturbação e dois novos níveis intragap surgem, com a mesma energia dos anteriores. Isto indica que a ramificação presente na figura 3.2 caracteriza o surgimento de um novo pólaron. Em relação ao terceiro caso, o que não apresenta ramificação alguma, a figura 3.4-(c) mostra que a consequência da injeção de um segundo buraco é o estreitamento dos níveis já existentes inicialmente. Esse comportamento, associado com o incremento na densidade de carga, aponta para a criação de um único bipólaron.

Foi demonstrado que as quasipartículas presentes/geradas em AGNRs dependem do nível eletrônico em que o segundo buraco foi injetado. Caso a injeção do segundo buraco

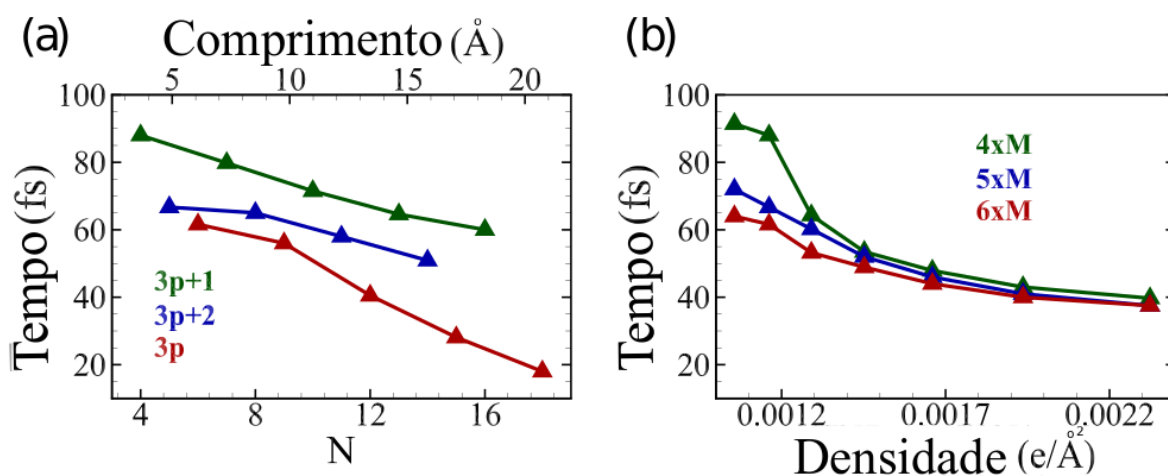


Figura 3.5: Variação do tempo de criação de pólarons em função de  $N$  e da densidade de portadores. (a) mostra o tempo de criação para pólarons em função da largura da nanofita. Note que o comportamento é facilmente separado em famílias, onde cada família é caracterizada pela largura da nanofita ( $3p$ ,  $3p + 1$  e  $3p + 2$ ). O tempo de criação em função da densidade de carga é mostrado em (b). Para pequenas densidades, o tempo de criação é consideravelmente distinto para cada família, enquanto para altas densidades todas apresentam um comportamento similar, aparentemente atingindo um tempo de saturação, por volta de  $40\text{fs}$ .

remove o elétron remanescente do HOMO-1, o elétron desemparelhado resultante dá origem à dois pólarons. Caso a injeção do segundo buraco seja a remoção de um elétron do HOMO, a quasipartícula gerada depende da família da nanofita. Se a família for a  $3p + 2$ , há o surgimento de sólitons. Caso contrário, se a família for  $3p$  ou  $3p + 1$ , bipólarons são observados.

O tempo que se leva entre a injeção do segundo buraco no sistema e a aparição dos novos níveis de energia é considerado como o tempo de criação das quasipartículas. É o tempo necessário para que o sistema se ajuste à sua nova configuração de menor energia. Este tempo depende tanto do tipo de quasipartícula quanto da estrutura da AGNR. A figura 3.5-(a) mostra como os tempos de criação para os pólarons variam de acordo com a largura da nanofita. Note que todas as famílias apresentam um comportamento similar em relação ao decréscimo no tempo de criação com o aumento da largura. Isso é esperado dado que nanofitas mais largas apresentam um confinamento quântico mais fraco, fazendo com que seja mais fácil para a

rede se deformar e localizar cargas em menos tempo. Além disso, os tempos de criação para pólarons na família  $3p + 1$  se mostraram sempre maiores dos que os tempos obtidos para a família  $3p + 2$  que, por sua vez, são sempre maiores do que os tempos observados para a família  $3p$ . É interessante notar que a família  $3p$  contém um comportamento de decrescimento mais acentuado quando comparada com as outras duas famílias.

O tempo de criação dos pólarons também depende da densidade de carga presente no sistema. Isso pode ser visto na figura 3.5-(b), onde é mostrado o tempo de criação para o representante mais fino de cada família, ou seja,  $N = 4$ ,  $N = 5$  e  $N = 6$ , para as famílias  $3p + 1$ ,  $3p + 2$  e  $3p$  respectivamente. A densidade de carga é alterada por meio da variação do comprimento da nanofita ( $M$ ). Para baixas densidades, os tempos de criação são significativamente diferentes para cada família, mostrando um comportamento similar ao mostrado na figura 3.5-(a). Mas, ao passo que a densidade de carga aumenta, os tempos de criação se tornam bem próximos, eventualmente atingindo um tempo de saturação em torno de  $40fs$ . Esse resultado indica que o aumento na interação coulombiana acelera a ramificação do pólaron inicial em dois. Entretanto, como a deformação na rede está limitada à velocidade do som no material, o tempo de criação para o segundo pólaron é limitado. No caso, à  $40fs$ .

Resultados bem diferentes são obtidos quando tratamos dos tempos de criação de bipólarons e sólitons. Como mencionado acima, o surgimento dessas duas quasipartículas depende do tipo de família de AGNR que estamos tratando. A figura 3.6-(a) apresenta os tempos de criação para sólitons e bipólarons como uma função da largura da nanofita. Podemos notar que, nesse caso, o comportamento observado é oposto ao encontrado para pólarons, ou seja, o tempo de criação aumenta com o aumento da largura da nanofita. Essa propriedade pode ser pensada

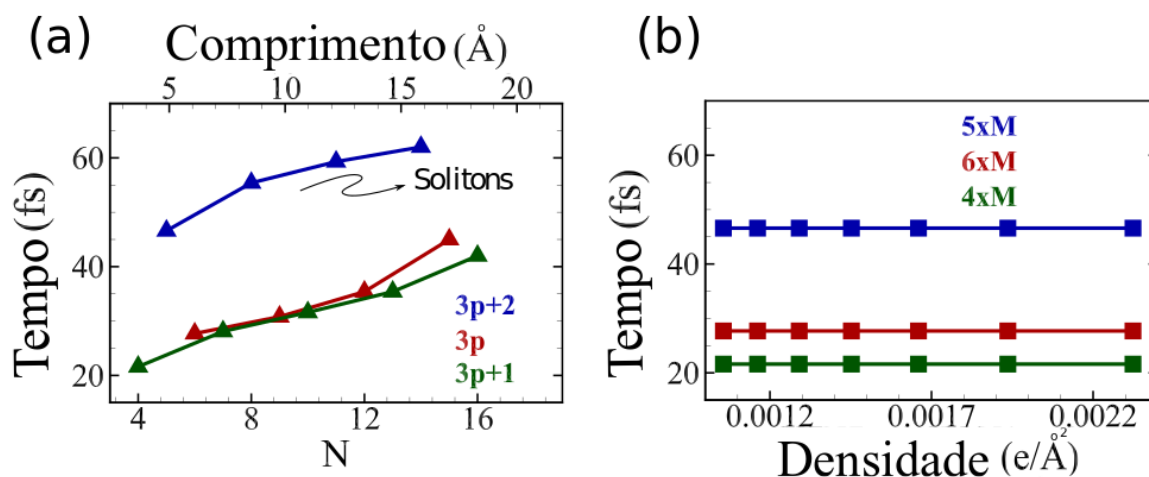


Figura 3.6: Variação do tempo de criação de bipólarons e sólitons em função de  $N$  e da densidade de portadores. (a) mostra o tempo de criação para bipólarons, em vermelho e verde, e para sólitons, em azul, em função da largura da nanofita. Novamente, o comportamento pode ser separado por famílias. Note que o tempo de criação para sólitons é consideravelmente maior quando comparado com os tempo para bipólarons. Em (b), o tempo de criação para bipólarons, em vermelho e verde, e para sólitons, em azul, em função da densidade e carga. Cada família apresenta um tempo de criação característico, independente da densidade. Ainda, sólitons apresentam um tempo de criação maior do que os bipólarons.

se considerarmos que essas duas quasipartículas requerem uma maior distorção da rede para localizar as cargas em uma pequena região. Esse processo parece ser facilitado pelo aumento do confinamento lateral. Além disso, a criação de sólitons e bipólarons se mostrou muito mais rápida quando comparada com a de pólarons sob condições similares. Bipólarons, encontrados nas famílias  $3p$  e  $3p + 1$ , mostram o tempo de criação mais curto dentre todas as quasipartículas, sendo que o tipo de família em particular pouco influencia. No entanto, a criação de um par de sólitons leva mais tempo para surgir quando comparado com bipólarons. Mesmo assim, apresentam tempos próximos aos encontrados para pólarons na mesma família. Ainda, o tempo de criação para essas duas quasipartículas não aparentam ter dependência com a densidade de carga, como mostrado na figura 3.6-(b). Tal fato aponta para uma menor importância das interações coulombianas na formação de sólitons e bipólarons.

De modo geral, os resultados aqui mostrados indicam que em um sistema AGNR inici-

almente carregado a injeção de um segundo buraco no HOMO muda completamente a natureza dos portadores de carga no sistema, produzindo bipólarons e sólitons. É importante ressaltar que, devido à grande deformação que essas quasipartículas causam na rede do sistema, elas apresentam uma mobilidade reduzida, impactando no transporte de carga [48]. Para nanofitas de largura maior, o grande tempo necessário para a criação de sólitons e bipólarons deve prevenir que essas quasipartículas apareçam, tendo um transporte de carga restrito à pólarons. Pólarons também são o resultado da injeção de um segundo buraco no HOMO-1, resultando da presença de um elétron desemparelhado. A criação de um novo pólaron é facilitada com o aumento da densidade. Nesse sentido, a geração e transporte de carga é melhorado sob essas condições. Pólarons se movem mais rapidamente. Finalmente, é evidente que, independente da quasipartícula envolvida no processo ou da família, o tempo de resposta do sistema após a injeção do segundo buraco encontra-se dentro da escala ultra-rápida, abaixo de  $100\text{fs}$ . Isto é um indicativo de possibilidade de alta performance em dispositivos óptico-eltrônicos.

### 3.4 Conclusões

Conduzimos um estudo acerca da dinâmica de portadores de carga em AGNRs após a injeção de um segundo buraco. Nanofitas de várias larguras foram estudadas e três portadores de carga — sólitons, pólarons e bipólarons — surgiram com tempos de criação dentro da escala ultra-rápida,  $< 100\text{fs}$ . O resultados obtidos mostram que, assim como em polímeros orgânicos, em AGNRs a criação direta de portadores pode ser responsável pela criação na escala ultra-rápida. Esse entendimento é essencial e necessário para uma melhor compreensão do

mecanismo de criação de portadores de carga em sistemas orgânicos, os quais possuem grande importância tecnológica.

## CAPÍTULO 4

# CARACTERIZAÇÃO DOS PORTADORES DE CARGA EM NANOFITAS ARMCHAIR

### 4.1 Preliminares

Apesar de todo o potencial de aplicação das nanofitas de grafeno, protótipos e dispositivos baseados em AGNRs ainda oferecem uma eficiência limitada e abaixo do esperado. Visando uma aplicabilidade de sucesso na fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos, compreender o real mecanismo de transporte de carga, bem como os portadores de carga e suas características é essencial. Além disso, o surgimento do gap devido ao confinamento quântico induz uma mudança na massa efetiva do portador de carga, fazendo-a crescer. Tal aumento afeta diretamente a mobilidade de carga nesses sistemas. Tal situação aponta para a necessidade de um melhor entendimento sobre o transporte de carga nestes materiais.

O transporte de carga em AGNRs foi estudado experimentalmente por meio de es-



pectroscopia THz. Esta técnica consiste em movimentar as cargas utilizando pulsos de luz ultra-rápidos. Os pulsos baseiam-se numa rápida sucessão de campos positivos e negativos. As cargas em movimento interagem com os pulsos THz e permitem a determinação da condutividade do material a partir da alteração presente em relação ao pulso emitido [35]. Dado que as cargas presentes em AGNRs são pólarons, bipólarons e sólitons[40], a distorção da rede que as acompanha faz com que suas massas efetivas sofram um aumento significativo, reduzindo a mobilidade. Nesse sentido, entender a relação entre a massa efetiva e as propriedades de AGNRs é de suma importância.

## 4.2 O Problema

Nós realizamos o estudo da dinâmica dos portadores de carga presentes em AGNRs sob a influência de vários campos elétricos externos com o objetivo de caracterizar, fenomenologicamente, a massa efetiva ( $m_{eff}$ ) das quasipartículas. Para tanto, simulamos a dinâmica de pólarons e bipólarons em AGNRs utilizando uma generalização 2D do modelo SSH [44] conjuntamente a um modelo de Stokes com um termo dissipativo. Fomos capazes de quantificar tanto a massa efetiva dos portadores de carga como suas velocidades terminais. Os resultados obtidos mostram que a massa efetiva depende fortemente do tipo de quasipartícula presente e da largura da nanofita, podendo variar até duas ordens de grandeza. A grande variação presente nos valores de massa efetiva são caracterizados como resposta à uma mudança na morfologia do portador. Tal resultado é de grande importância pois pode impactar em estudos que precisam fazer uso dessa propriedade, e.g., a mobilidade das cargas.

### 4.3 Resultados

A remoção de elétrons do HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) resulta numa distorção da rede que, por sua vez, produz um acúmulo de carga em alguns sítios, ou seja, na criação de quasipartículas. A figura 4.1 (a) e (b) mostram a evolução temporal da densidade de carga para uma 6-AGNR, onde o acúmulo de carga é representado por cores quentes. Na figura 4.1-(a), o acúmulo de carga mostrado é um pólaron, movendo-se sob a influência de um campo elétrico externo aplicado na direção vertical. Analogamente, a figura 4.1-(b) mostra um bipólaron sujeito ao mesmo campo elétrico. Ambas as quasipartículas foram criadas a partir da remoção de elétrons do HOMO. A solução do tipo pólaron corresponde à remoção de um elétron do HOMO. A solução do tipo bipólaron corresponde à remoção de dois elétrons do HOMO. Nota-se que ambas as quasipartículas respondem ao campo aplicado, mas é nítido que o pólaron apresenta uma aceleração maior quando comparado ao bipólaron. Mesmo o bipólaron apresentando uma carga maior ( $2e$ ), fato que resulta em uma força duas vezes maior quando comparado à exercida sobre o pólaron, ainda não é o suficiente para contrabalancear a maior inércia do bipólaron. De fato, bipólarons carregam com eles uma distorção de rede mais forte. Tal fenômeno pode ser observado ao se olhar atentamente à figura 4.1. Comparando as duas distribuições de densidade de carga percebe-se que o pólaron está distribuído em, aproximadamente,  $40 \text{ \AA}$  na direção vertical, enquanto a densidade de carga que descreve o bipólaron está restrita a menos de  $30 \text{ \AA}$ . Assim, temos que o pólaron é menos localizado quando comparado ao bipólaron. O confinamento de uma quantidade de carga maior numa menor região resulta em uma distorção de rede mais forte. Tal fenômeno é responsável pelo aumento da inércia

observada em bipólarons.

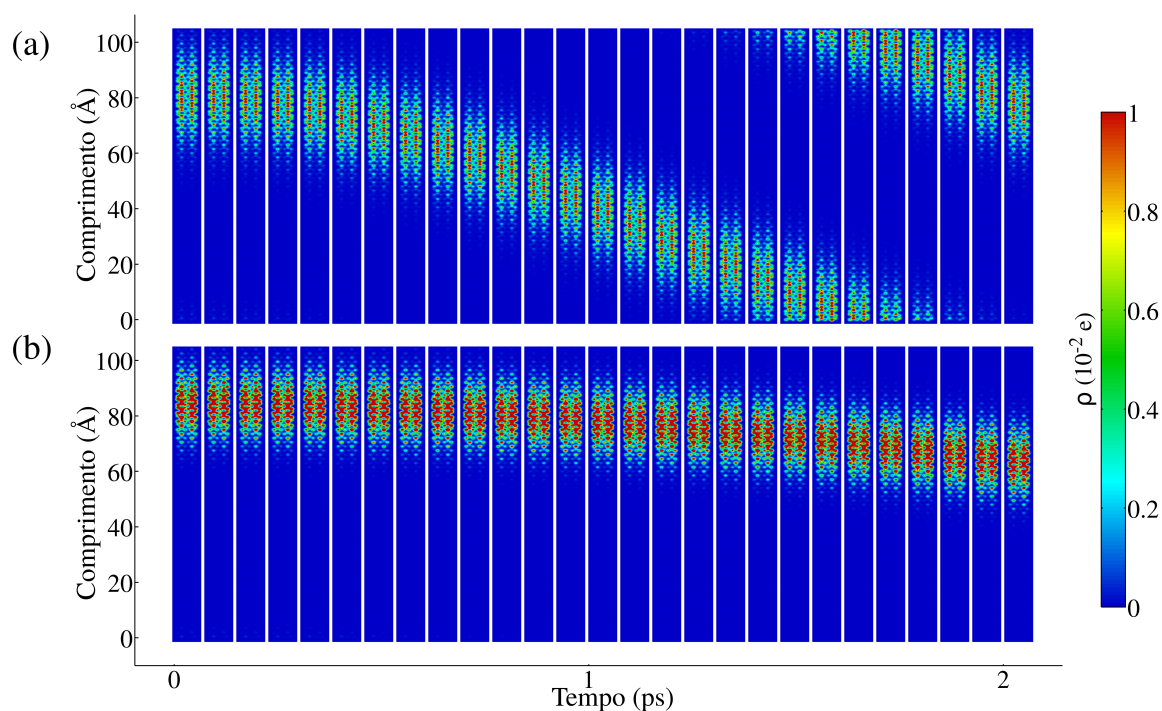


Figura 4.1: Evolução temporal da densidade de carga em uma 6-AGNR para um pólaron, em (a), e para um bipólaron, em (b). Ambas estão sob a influência de um campo elétrico externo de intensidade  $1203.9 \text{ V/cm}$ . Cores quentes representam o acúmulo de carga. Note que o pólaron é menos localizado do que o bipólaron.

Tomando o centro do acúmulo de carga, podemos registrar sua posição em cada passo de tempo. Assim, é possível acompanhar a evolução temporal da posição do portador de carga na nanofita. A figura 4.2-(a) mostra o deslocamento vertical de pólarons em diferentes nanofitas em função do tempo. Cada cor representa uma largura diferente de AGNR. As curvas vermelhas referem-se à 4-AGNR, verde à 5-AGNR e azul à 6-AGNR. Analisando a figura 4.2-(a), percebemos que as curvas adquirem um comportamento linear, indicando que os portadores de carga atingem uma velocidade terminal. Resultados similares são vistos na figura 4.2-(b), para bipólarons. A família  $3p + 2$  não é mostrada para o caso dos bipólarons porque estas quasipartículas não são estáveis nesta configuração [40]. Apesar dos comportamentos serem

qualitativamente parecidos as duas quasipartículas apresentam tempos característicos diferentes para alcançar sua velocidade terminal. Para pólarons, o tempo é de aproximadamente  $1ps$ , próximo da metade da simulação. No caso dos bipólarons, um tempo adicional de  $0,5ps$  é necessário.

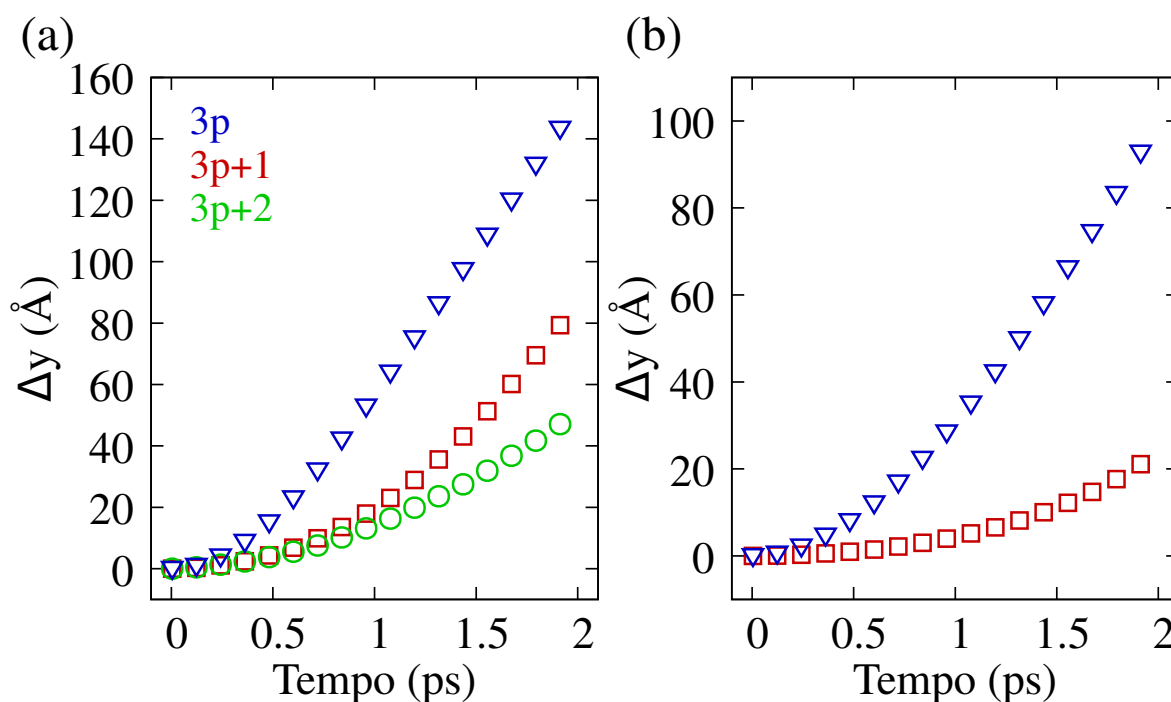


Figura 4.2: (a) deslocamento do pólaron em função do tempo para as três diferentes famílias de AGNR sob influência de diferentes campos elétricos. A curva vermelha representa uma 4-AGNR sob a influência de um campo de  $7223.5 V/cm$ . A curva verde representa uma 5-AGNR sob a influência de um campo de  $2407.8 V/cm$ . A curva azul representa uma 6-AGNR sob a influência de um campo de  $1203.9 V/cm$ . (b) Deslocamento em função do tempo para duas diferentes famílias de bipólarons sob a influência de diferentes campos elétricos. A curva vermelha representa uma 4-AGNR sob a influência de um campo de  $7223.5 V/cm$ . A curva azul representa uma 6-AGNR sob a influência de um campo de  $4213.7 V/cm$

O movimento observado pode ser descrito por meio de um modelo de Stokes com dissipação. Nesse modelo, consideramos um termo dissipativo proporcional à primeira potência da velocidade ( $F_d = bv$ ). A velocidade terminal ( $v_t$ ) é alcançada quando o termo dissipativo se iguala à força produzida pelo campo elétrico,  $v_t = qE/b$ , em que  $q$  é a carga do portador

e  $E$  o campo elétrico. Sob essas condições, o deslocamento do portador é dado por  $\Delta y(t) = \frac{m_{eff}}{b}(v_0 - v_t)(1 - e^{\frac{-b \cdot t}{m_{eff}}}) + v_t t$ , onde  $m_{eff}$  denota a massa efetiva do portador. Fomos capazes de quantificar tanto a massa efetiva dos pólarons quanto a dos bipólarons a partir de um fit das curvas de deslocamento.

Aplicando o procedimento acima para diferentes AGNRs é possível compreender como a largura afeta a inércia dos portadores de carga. A figura 4.3-(a) mostra a massa efetiva dos pólarons (em unidades de massa do elétron  $m_e$ ) em função da largura da nanofita. As linhas azuis, vermelhas e verdes correspondem às famílias  $3p$ ,  $3p + 1$  e  $3p + 2$ , respectivamente. Em todos os casos, a massa efetiva tem relação inversa com a largura da nanofita, variando de  $0.31 m_e$  até  $14.7 m_e$ . Como esperado, os portadores presentes na família  $3p + 2$  apresentam massa efetiva menor, dada sua natureza quasi-metálica. Contudo, as famílias restantes não apresentam um ordenamento, observe que suas curvas se cruzam. Conclusões análogas se mantêm para os bipólarons, mostrados na figura 4.3-(b). Em comparação aos pólarons, as massas efetivas dos bipólarons são consideravelmente maiores, variando entre  $4 m_e$  até, aproximadamente,  $60 m_e$ , no caso da família  $3p + 1$ , e entre  $5 m_e$  e  $15 m_e$  para a família  $3p$ . Esses resultados refletem o mencionado anteriormente acerca da maior inércia dos bipólarons.

Dada a diferença de valores das massas efetivas, o campo elétrico necessário para mover os dois portadores são consideravelmente diferentes. Os resultados referentes à quantificação da massa efetiva em função de diferentes campos elétricos podem ser vistos nos gráficos menores internos à figura 4.3. Podemos notar que, no caso dos pólarons, as massas obtidas são praticamente independentes do campo externo aplicado. O mesmo pode ser observado para os bipólarons até campos de  $3000 V/cm$ . Após esse ponto, a massa efetiva aumenta e o fit do mo-

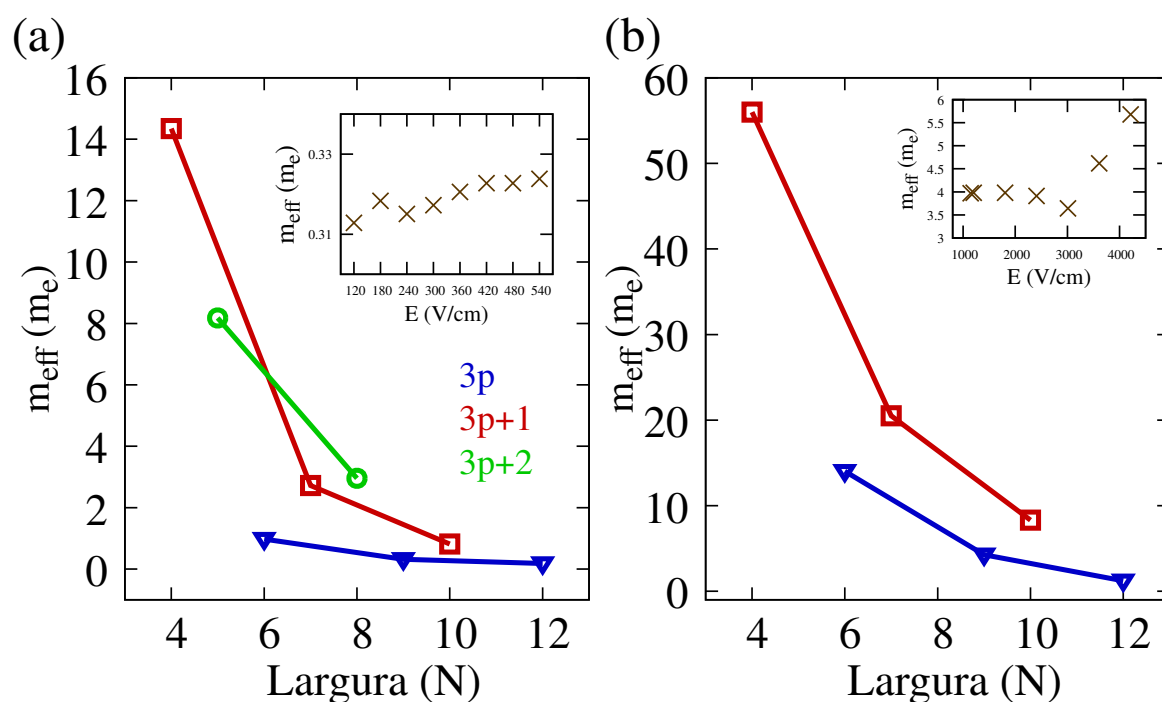


Figura 4.3: (a) mostra a massa efetiva dos pólarons como função da largura da nanofita, separado por famílias. A curva vermelha representa a família  $3p + 1$ . A curva verde representa a família  $3p + 2$ . A curva azul representa a família  $3p$ . O gráfico pequeno no canto superior direito é a massa efetiva do pólaron em função do campo elétrico, para uma 9-AGNR. (b) mostra a massa efetiva dos bipólarons como função da largura da nanofita, separado por famílias. A curva vermelha representa a família  $3p + 1$ . A curva azul representa a família  $3p$ . O gráfico pequeno no canto superior direito é a massa efetiva do bipólaron em função do campo elétrico, para uma 9-AGNR.

delo perde qualidade, indicando que o presente modelo pode não ser satisfatório para regimes de campos maiores.

Finalmente, a relação entre a massa efetiva e a largura da nanofita pode ser entendida a partir de uma perspectiva microscópica. Podemos analisar a distribuição de carga para pólarons em diferentes AGNRs após os portadores terem alcançado a sua velocidade terminal. A figura 4.4-(a), 4.4-(b) e 4.4-(c) mostram essas distribuições para 4-AGNR (topo), 5-AGNR (meio) e 6-AGNR (baixo) contendo um pólaron. Pela figura notamos que, ao passo que a largura da nanofita aumenta, os pólarons se tornam menos localizados, como pode ser visto pelas cores mais quentes presentes em larguras menores. Apesar do aumento da largura a carga apre-

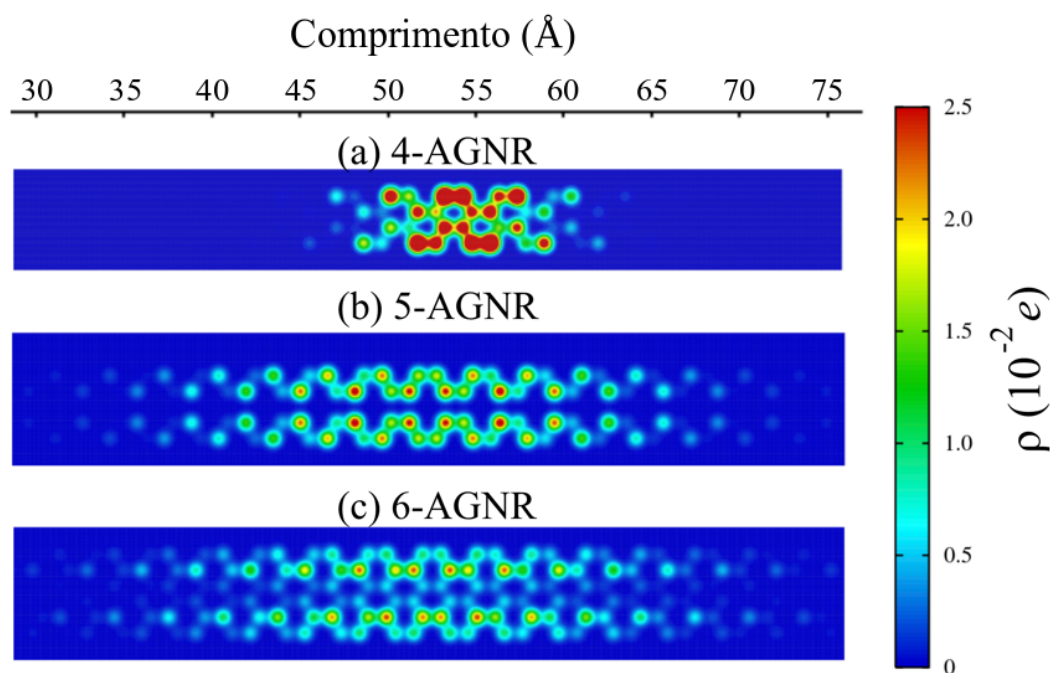


Figura 4.4: Perfis de densidade de carga para uma 4-AGNR (topo), 5-AGNR (meio) e para uma 6-AGNR (baixo). Com o aumento da largura da nanofita, o pólaron se torna menos localizado.

senta uma tendência de se concentrar lateralmente. É, de fato, esperado que nanofitas mais largas apresentem quasipartículas menos localizadas, devido ao enfraquecimento do confinamento lateral. O mesmo comportamento qualitativo é apresentado por sistemas que possuem um bipólaron. A junção desses dois principais efeitos sobre a localização da carga leva a um aumento da distorção da rede, associado à presença da carga em nanofitas mais finas. Em contrapartida, para sistemas mais largos esses dois efeitos presentes diminuem a distorção da rede que acompanha a carga localmente. Como pólarons e bipólarons são quasipartículas em que há um acoplamento entre a distorção da rede e a carga, ambos — distorção e carga — evoluem no tempo conjuntamente durante o transporte do portador. Portanto, quanto maior a distorção da rede mais energia precisa ser gasta entre sítios para que aconteça o transporte da quasipartícula. Consequentemente, tal mecanismo de transporte de carga apresenta uma maior massa efetiva

para portadores de carga mais localizados.

## 4.4 Conclusões

Com esse estudo, analisamos, por meio de uma generalização 2D da Hamiltoniana SSH, a dinâmica de portadores de carga em AGNRs sob a influência de campos elétricos externos. AGNRs com larguras entre  $N = 4$  até  $N = 12$  foram estudadas. Os resultados apontam para a possível formação de pólarons e bipólarons nesses sistemas. Tais quasipartículas respondem de forma diferente quando submetidas a um campo elétrico externo, sendo o bipolaron o portador com maior inércia. Contudo, ambas as quasipartículas apresentam um limite de resposta ao campo, atingindo uma velocidade terminal. A partir de um modelo de Stokes com um termo dissipativo, fomos capazes de determinar a massa efetiva dos portadores de carga para nanofitas de várias larguras. Mostramos que a massa efetiva dessas quasipartículas variam drasticamente dependendo de dois aspectos: a largura da nanofita e do tipo de quasipartícula presente no sistema. A massa efetiva para pólarons apresentou valores entre  $0.31 m_e$  e  $14.7 m_e$ . No caso dos bipólarons, a massa efetiva variou entre  $4 m_e$  e  $60 m_e$ . Em ambas as situações foi observado um decréscimo da massa efetiva com o aumento da largura. Tal comportamento é explicado em termos de uma mais forte localização da carga, devido ao empoderamento do confinamento quântico presente em AGNRs.



## CAPÍTULO 5

## CONCLUSÕES

A dinâmica dos portadores de carga presentes em nanofita de grafeno com borda armchair (AGNR), a fim de caracterizá-los, bem como o mecanismo de criação destes portadores foram estudados. Foi mostrado que quasipartículas como pólarons, bipólarons e sólitons são responsáveis pelo transporte de carga nesse material. Nesse sentido, o estudo apresentado concentrou-se na interação e formação dessas quasipartículas. Investigamos a massa efetiva de cada um dos portadores presentes no sistema, bem como suas velocidades terminais em várias situações diferentes. Investigamos também a estrutura morfológica dos portadores em diferentes variações do sistema em questão. Além disso, estudamos o mecanismo de criação dos condutores de carga em AGNRs a fim de determinar os tempos de criação para cada uma das quasipartículas presente. Investigamos também como o tempo de criação varia em relação à densidade de carga no sistema.

O estudo da dinâmica foi realizado a partir de uma versão estendida do modelo cri-

ado por Su, Schrieffer e Heeger (modelo SSH). Com uma generalização 2D desse modelo, simulamos as nanofitas de grafeno armchair isoladas e à zero kelvin. Tais nanofitas possuíam condições de contorno periódicas na direção vertical para evitar efeitos de borda. Primeiramente, construímos um estado inicial auto-consistente a partir do método SCF (Self Consistent Field). A evolução temporal do sistema foi dividida em duas: a parte eletrônica e a parte da rede. A parte eletrônica evolui satisfazendo a equação de Schrödinger dependente do tempo. A rede evolui respeitando as equações de Euler-Lagrange. Importante lembrar que a resolução do problema consiste em resolver ambas as partes mencionada acima, eletrônica e rede, simultaneamente.

O estudo sobre o mecanismo de criação, bem como sobre os tempos de criação dos condutores de carga foi feito a partir de simulações computacionais parecidas com as do estudo anterior. Para que apareçam quasipartículas nos sistemas estudados, em todos os casos foi preciso que o sistema estivesse inicialmente carregado, portando um pólaron. Isso se deve ao fato de que, para que surjam quasipartículas no sistemas, um certo grau de simetria tem que ser quebrado. Cada sistema apresentou características próprias e distintas entre si. Tais características dependem de alguns fatores que serão discutidos adiante.

O estudo acerca da caracterização dos portadores de carga presentes em AGNRs foi realizado a partir de simulações computacionais. Simulamos uma nanofita inicialmente carregada com um pólaron ou um bipólaron. Para gerar um pólaron no sistema, um elétron é removido do último orbital molecular ocupado (HOMO). Para criar um bipólaron no sistema, os dois elétrons que encontravam-se no HOMO são retirados do sistema.

Em relação ao estudo sobre a geração de carga em nanofitas de grafeno armchair, to-

dos os sistemas simulados apresentavam inicialmente um portador de carga (pólaron). Como mencionado acima, o processo de geração de carga só acontece quando o sistema já começa carregado, devido à necessidade de uma quebra de simetria para o surgimento das quasipartículas. Assim, todas as simulações foram feitas com um estado inicial onde um buraco já se encontrava no sistema. Após um período de  $100fs$  um segundo buraco era introduzido. Qual quasipartícula é criada no sistema depende de dois fatores: onde o segundo buraco é injetado, HOMO ou HOMO-1, e da família em questão. Caso o segundo elétron seja arrancado do HOMO-1 os elétrons desemparelhados dão origem à dois pólarons. Caso o segundo buraco seja introduzido no HOMO a quasipartícula gerada depende da família da nanofita em questão. Se a família for  $N = 3p + 2$  — comportamento quasi-metálico —, dois sólitons surgem. Se a família for  $N = 3p$  ou  $N = 3p + 1$  há a criação de um bipólaron. Sabendo as condições necessárias para a criação de cada quasipartícula, partimos para o estudo do tempo de criação de cada um dos portadores de carga. O tempo de criação foi tomado como sendo o tempo necessário desde que o segundo buraco foi injetado no sistema até que os novos níveis de energia se formassem. Notamos que o tempo depende tanto da quasipartícula quanto da AGNR em questão. Para a criação de pólarons, o mesmo comportamento decrescente do tempo em relação a largura é observado para todas as famílias, ou seja, o tempo de criação se torna menor com o aumento da largura. De maneira decrescente, temos a seguinte ordem para os tempos de criação de pólarons, separados por famílias:  $N = 3p + 1$ ,  $N = 3p + 2$  e  $N = 3p$ . Esse resultado é esperado já que para nanofitas mais largas o confinamento quântico é mais fraco, sendo assim mais fácil para a rede se deformar e localizar as cargas em menos tempo. A família  $3p$  apresenta uma inclinação mais acentuada quando comparada com as outras duas famílias. Os tempos de criação para

pólarons variou de  $90fs$ , sendo este  $N = 4$ , até  $20fs$ , sendo este  $N = 18$ . Note que os tempos são muito pequenos ( $< 100fs$ ), ou seja, as cargas são criadas dentro da escala ultra-rápida. A dependência do tempo de criação em relação a densidade mostrou um comportamento inicial análogo, ou seja, o comportamento do tempo é decrescente com o aumento da densidade de carga e a ordem das famílias é a mesma. Porém, a partir de uma certa densidade, todas as famílias apresentam tempos similares e atingem uma saturação, sendo esse tempo de criação saturado  $40fs$ . Por mais que a repulsão coulombiana agilize a separação do pólaron original em dois, a rede é limitada pela velocidade do som no material, assim, o tempo de criação para o segundo pólaron fica também limitado.

Quando tratamos do tempo de criação para bipólarons e sólitons resultados bem diferentes surgem. Tanto sólitons quanto bipólarons apresentam um comportamento inverso aos pólarons, quer dizer, o tempo de criação aumenta com o aumento da largura da nanofita. Foi observado que sólitons (criados apenas na família  $N = 3p + 2$ ) apresentam sempre o tempo de criação consideravelmente maior do que os bipólarons (criados nas famílias  $N = 3p$  e  $N = 3p + 1$ ). As famílias que apresentam bipólaron não demonstram muita diferença entre si, com tempos quase que sobrepostos. O tempo de criação para sólitons varia entre  $45fs$  e  $65fs$  com o aumento da largura, enquanto o tempo de criação dos bipólarons varia entre  $20fs$  e  $45fs$ . Como bipólarons e sólitons requerem uma maior distorção da rede para se localizarem pode-se pensar que esse processo é facilitado com o aumento do confinamento lateral em menores larguras. Ainda, sólitons e bipólarons apresentaram tempos de criação muito menores quando comparados com pólarons sob as mesmas condições. Os menores tempos de criação observados são para os bipólarons. Outro resultado interessante é que o tempo de criação para

sólitons e bipólarons são independentes da densidade de carga do sistema. Isto indica que a interação coulombiana não tem um papel relevante na formação dessas duas quasipartículas.

No segundo estudo os sistemas considerados foram nanofitas de grafeno com borda armchair. Estudamos nanofitas com comprimento fixo,  $M = 70$ , porém, com larguras variáveis cujos valores ficam entre  $N = 4$  e  $N = 12$ . O estudo consistiu em introduzir um portador de carga no sistema — pólaron ou bipólaron — e, em seguida, aplicar um campo elétrico na direção vertical para realizar o estudo das propriedades dos portadores. Em todas as simulações o campo foi ligado no início,  $t = 0s$ , demorando sempre 5% do tempo máximo de simulação para atingir sua amplitude máxima. A introdução adiabática do campo elétrico foi feita para evitar erros numéricos. O tempo de simulação para todos os casos foi de  $2000fs$  ou  $2ps$ . Para evitar efeitos de borda, consideramos condições de contorno periódicas na direção vertical da nanofita (direção na qual o campo é aplicado). Os resultados obtidos corroboram com a hipótese de haver pólarons e bipólarons em tais sistemas. Os resultados obtidos foram separados em função das famílias das nanofitas, ou seja, caracterizamos os portadores em nanofitas com largura  $N = 3p$ ,  $N = 3p + 1$  e  $N = 3p + 2$ . Tratando da massa efetiva dos portadores, em todos os casos, não importando o portador presente, a relação entre a massa efetiva e a largura da nanofita apresentou um comportamento inverso, ou seja, ao passo que a largura aumenta a massa efetiva diminui. No caso dos pólarons, a massa variou entre  $0.31 m_e$  e  $14.70 m_e$ . Além disso, os portadores que se encontravam na família  $3p + 2$  apresentaram a menor massa efetiva. Isso era esperado dado que essa família apresenta compartimento quasi-metálico. Ao observamos as outras duas famílias constatamos que não existe um ordenamento no valor da massa obtida. Os bipólarons mostraram comportamento análogo, mas detêm uma massa efetiva

consideravelmente maior, variando entre  $4 m_e$  e  $60 m_e$  na família  $3p + 1$  e entre  $5 m_e$  e  $15 m_e$  na família  $3p$ . Assim, como mencionado nos capítulos anteriores, os bipólarons apresentam uma maior inércia e, conseqüentemente, necessitam de campos mais intensos para se moverem. É importante ressaltar que no caso dos bipólarons há um ordenamento entre as famílias, sendo a massa dos portadores na família  $3p + 1$  maiores do que as da família  $3p$ . Lembrando que, como dito no capítulo 3, não há a formação de bipólarons na família  $3p + 2$ . A relação entre a largura da nanofita e a massa efetiva é consequência da delocalização da carga ao passo que a largura aumenta. Quanto maior a largura da nanofita menor o confinamento quântico sofrido pelo portador. Isso gera uma carga menos localizada, fazendo-a apresentar uma massa menor. Todos os portadores estudados atingiram uma velocidade terminal durante as simulações. O tempo até alcançar a velocidade terminal varia para pólarons e bipólarons, sendo que no primeiro caso o tempo necessário gira em torno de  $1ps$ , para o último, o tempo é de aproximadamente  $1.5ps$ .

Em resumo, os estudos revelaram que o transporte de carga em AGNRs é de fato mediado por quasipartículas, dentre elas pólarons, bipólarons e sólitons. Como resultado da necessidade de uma maior deformação da rede para localizar a carga, bipólarons apresentam uma inércia consideravelmente maior em relação à pólarons. A correta quantificação da massa efetiva é de suma importância para aplicações tecnológicas e construção de dispositivos eficientes. Quanto ao tempo de criação das quasipartículas presentes no sistema, só há o surgimento das cargas quando o sistema encontra-se inicialmente carregado. Se o segundo buraco é injetado no HOMO-1 os dois elétrons desemparelhados dão origem à um segundo pólaron. Quando a família em questão é a  $3p + 2$  e o segundo elétron é retirado do HOMO, há o surgimento de um par de sólitons. Quando a família em questão é a  $3p$  ou  $3p + 1$  e o segundo elétron é retirado

do HOMO, há o surgimento de bipólarons. Enquanto o tempo de criação de pólarons depende de forma inversa com a densidade de carga, atingindo um tempo saturado, sólitons e bipólarons não apresentam dependência na densidade de carga.

## CAPÍTULO 6

## APÊNDICES

### 6.1 Apêndice A

Neste apêndice será mostrado um desenvolvimento teórico necessário para um bom entendimento do modelo utilizado nos estudos apresentados nessa dissertação. O nosso modelo faz uso da segunda quantização. Tal formulação facilita quando tratamos problemas de muitos elétrons. No contexto dessa formulação, os operadores são escritos em função de outros operadores, chamados de criação e aniquilação. Dito isso, vamos apresentar o problema de muitos corpos na mecânica quântica, seguido pelo princípio de antissimetria exigido por férmions. Dada a necessidade da antissimetria, introduzimos a formulação da segunda quantização.



### 6.1.1 Problema de Muitos Corpos

É muito comum encontrar problemas físicos, inclusive na escala microscópica, que apresentam uma grande quantidade de partículas. Assim, é importante conseguir desenvolver uma teoria capaz de tratar muitas interações simultâneas. Para isso, podemos começar analisando a equação de Schrödinger independente do tempo, dada por

$$H |\Phi\rangle = E |\Phi\rangle \quad (6.1)$$

onde  $H$  é o operador Hamiltoniano, e  $|\Phi\rangle$  é o estado do sistema. Iremos tratar os núcleos a partir de letras maiúsculas, com índices começando em A, B, etc, ou seja, as coordenadas dos núcleos serão  $R_A, R_B$ , etc. Já os elétrons serão tratados com letras minúsculas e índices começando em i, j, etc, ou seja, as coordenadas dos elétrons serão  $r_i, r_j$ , etc. A distância entre os núcleos é dada por  $R_{AB} = |R_A - R_B|$  e a distância entre os elétrons é dada por  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ . A distância entre um núcleo e um elétron é dada por  $r_{iA} = |r_i - R_A|$ .

Utilizando unidades atômicas ( $\hbar = c = e = m_e = 1$ , onde  $c$  é a velocidade da luz,  $e$  é a carga elementar e  $m_e$  é a massa da carga elementar), podemos escrever o Hamiltoniano para  $N$  elétrons e  $M$  núcleos da seguinte forma

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (6.2)$$

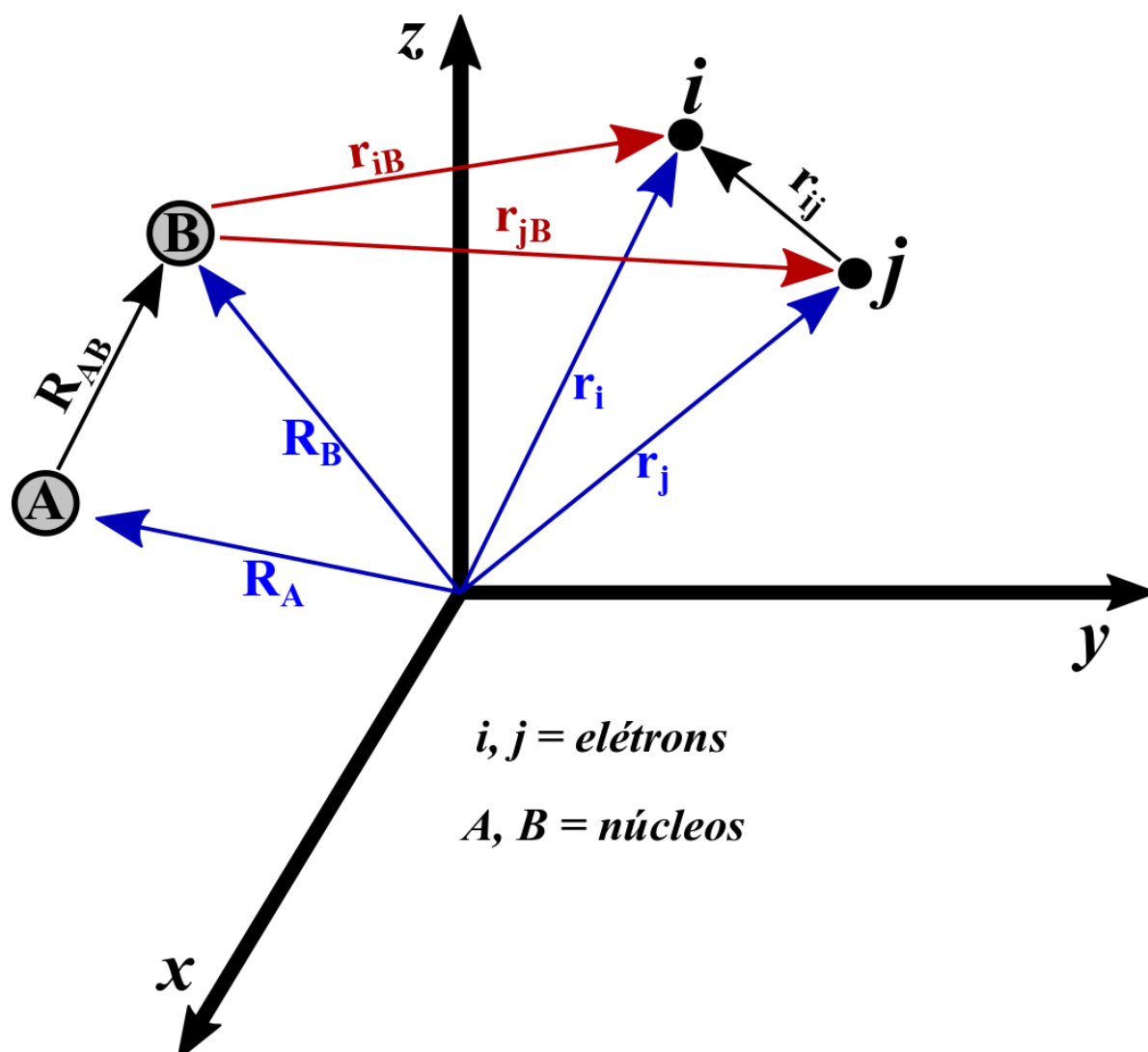


Figura 6.1: Exemplo de sistema de coordenadas para um problema envolvendo muitos corpos (e.g. sistemas moleculares). Na figura, A e B indicam núcleos, enquanto i e j indicam elétrons.

Na equação acima,  $Z_A$  é o número atômico do núcleo A e  $M_A$  é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron. Os índices  $i$  e  $A$  presentes nos laplacianos indicam, respectivamente, a diferenciação em relação às coordenadas dos elétrons e dos núcleos. Para entender o Hamiltoniano de forma mais simples, podemos separá-lo por partes. O primeiro somatório indica a energia cinética dos elétrons e o segundo a energia cinética dos núcleos. O terceiro termo re-

presenta a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos. O quarto termo indica a repulsão coulombiana entre os elétrons e o último termo indica a repulsão entre os núcleos.

Para resolver a equação de Schrödinger, é comum recorrer a aproximações. A mais comum e simples utilizada no meio da física atômica e molecular é a aproximação de Born-Oppenheimer. Tal aproximação consiste em considerar que, já que os núcleos possuem uma massa muito superior em relação aos elétrons, estes podem ser considerados em movimento em um campo de núcleos fixos. Ou seja, consideramos que os núcleos não possuem energia cinética. Com isso, podemos separar nosso problema em dois, um que trata a parte eletrônica e um que trata a parte nuclear. Separando a parte eletrônica do Hamiltoniano explicitamente, temos

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (6.3)$$

É importante notar que a solução da equação de Schrödinger com esse Hamiltoniano nos fornece uma função de onda que descreve o movimento dos elétrons explicitamente em relação às suas coordenadas e parametricamente em relação às coordenadas dos núcleos, ou seja,  $\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(\mathbf{r}_i, R_A)$ . Ou seja, para cada disposição nuclear chegamos a uma  $\Phi_{ele}$  diferente. Note que o Hamiltoniano eletrônico depende apenas das coordenadas espaciais dos elétrons. Contudo, para descrever completamente um elétron precisamos especificar, também, o seu spin. Para isso, vamos definir uma nova variável  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(\mathbf{r}, \omega)$ , onde  $\omega$  faz referência ao spin do elétron. Agora, temos uma nova coordenada  $\mathbf{x}$ , que se relaciona tanto com a posição quanto com o spin. Assim, para um sistema de  $N$  elétrons teremos o estado  $\Phi = \Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ .

## 6.2 O Princípio da Antissimetria

O princípio da antissimetria dita que a permutação de partículas em um dado sistema de partículas idênticas deve possuir uma na mesma função de onda para descrever a nova configuração do sistema, quando as partículas possuem spin inteiro, ou numa simples troca de sinal da função de onda, quando as partículas possuem spin fracionário. Tal princípio, mesmo parecendo simples, é muito poderoso, pois nos diz que duas partículas de spin fracionário não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, já que a função de onda que descreve o sistema inicialmente teria que ser igual a sua simétrica, sendo a função nula a única que satisfaz essa condição. Como nosso Hamiltoniano não faz referência à spin, simplesmente fazer ele ter uma dependência no spin não serve para descrever o sistema de forma correta. Para obter uma teoria satisfatória, podemos exigir a seguinte condição: *"Uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica com respeito a uma inversão de coordenada  $\mathbf{x}$  (posição e spin) de quaisquer dois elétrons."* Ou seja:

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_N) = -\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_j, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N). \quad (6.4)$$

A equação acima é uma representação geral do Princípio de Exclusão de Pauli, um dos postulados da mecânica quântica. Portanto, a função de onda não deve respeitar apenas a equação de Schrödinger, mas também tem que ser antissimétrica como mostrado na equação 6.4. Vamos mostrar que uma forma simples e elegante de respeitar o princípio de antissimetria pode ser através do determinante de Slater.

Para entender claramente o tratamento que vamos utilizar, é necessário antes definir algumas coisas. Vamos definir o orbital espacial  $\psi_i(\mathbf{r})$  como uma função de onda de uma única partícula, um elétron, que depende do vetor posição  $\mathbf{r}$ . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron, sendo a probabilidade de encontrá-lo num pequeno volume  $d\mathbf{r}$  dada por  $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ . Normalmente, os orbitais espaciais serão assumidos como ortogonais, ou seja,

$$\int d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) = \delta_{ij} \quad (6.5)$$

onde  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker. Se o conjunto de orbitais espaciais  $\{\psi_i\}$  for completo, qualquer função arbitrária que dependa de  $\mathbf{r}$  pode ser expandida como

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\infty} c_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (6.6)$$

onde os coeficientes  $c_i$  são as componentes de  $f(\mathbf{r})$  na base dos  $\{\psi_i\}$ . Como para a descrição completa de um elétron é necessário especificar também o seu spin, o adicionamos a fim de completar a descrição da função de onda do elétron. Com isso, temos

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha(\omega) \\ ou \\ \psi'(\mathbf{r})\beta(\omega) \end{cases} \quad (6.7)$$

onde as funções  $\alpha$  e  $\beta$  representam, respectivamente, os spin up e down.  $\chi(\mathbf{x})$  é a nova representação dos orbitais, chamado de spin orbital.

Considerando inicialmente um sistema de  $N$  elétrons não interagentes, podemos escrever o Hamiltoniano na forma,

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (6.8)$$

onde  $h(i)$  é o operador energia cinética do elétron  $i$ . Com isso, nosso problema de autovetor-autovalor fica,

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \epsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i). \quad (6.9)$$

Com isso, chegamos à conclusão que o produto das funções de onda dos orbitais eletrônicos pode ser uma representação da função de onda do sistema de  $N$  elétrons, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N) \quad (6.10)$$

Queremos dizer que o problema eletrônico pode ser resolvido assumindo que os elétrons são não interagentes ou que a interação possa ser avaliada de maneira média, dado que uma constante somada ao Hamiltoniano não altera os autoestados do sistema. A função de onda  $\Psi$  é dada pelo *produto de Hartree*, mostrado na equação 6.10. Nesse contexto, as energias são relacionadas por,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \quad (6.11)$$

onde

$$E = \epsilon_i + \epsilon_j + \dots + \epsilon_k \quad (6.12)$$

### 6.3 Determinantes de Slater

Tendo em vista que a antissimetria tem que ser respeitada no caso de férmions, o produto de Hartree não é satisfatório, pois não satisfaz tal princípio. Mas, isso não quer dizer que eles não sejam úteis. Para obter funções antissimétricas, considere o seguinte caso: dois elétrons ocupando orbitais  $\chi_i$  e  $\chi_j$ . A função de onda que representa o elétron 1 no orbital  $\chi_i$  e o elétron 2 no orbital  $\chi_j$  é dada por

$$\Psi_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2). \quad (6.13)$$

De forma análoga, a função de onda que representa o elétron 2 no orbital  $\chi_i$  e o elétron 1 no orbital  $\chi_j$  é dada por

$$\Psi_{21}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (6.14)$$

Notamos de forma direta que essas funções são diferentes, porém, podemos construir funções de onda antissimétricas a partir de combinações lineares dos dois produtos de Hartree mostrados

acima. Considere a seguinte combinação,

$$\Psi_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]. \quad (6.15)$$

note que essa nova função de onda é normalizada e antissimétrica, ou seja,

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Psi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (6.16)$$

Note que, quando  $i = j$  na equação 6.15 a função de onda se anula. Isso significa que mais de um elétron não pode ocupar o mesmo orbital, ou seja, a exclusão de Pauli está obedecida.

A função de onda antissimétrica mostrada na equação 6.15 pode ser escrita na forma de um determinante, chamado *determinante de Slater*, dado por

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} \quad (6.17)$$

E podemos generalizar para o caso de  $N$  elétrons, escrevendo o determinante da seguinte forma:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (6.18)$$

onde a quantidade  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  serve para normalizar a função de onda.

É usual simplificar a notação do determinante de Slater. A notação simplificada con-



siste em utilizar apenas os elementos da diagonal principal, sem escrever o fator de normalização de forma explícita:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle \quad (6.19)$$

O uso do determinante de Slater como gerador de funções de onda nos garante a antisimetria em relação à troca de duas partículas idênticas necessária na mecânica quântica e ainda respeita o princípio de exclusão de Pauli, propriedade necessária ao se tratar férmions, tudo isso de maneira simplificada e resumida. Assim, temos também,

$$|\chi_1\dots\chi_m\chi_n\dots\rangle = -|\chi_1\dots\chi_n\chi_m\dots\rangle \quad (6.20)$$

## 6.4 Segunda Quantização

O princípio de antissimetria é um axioma da mecânica quântica a parte da equação de Schrödinger. Tal princípio é garantido pelo determinante de Slater ou por combinações lineares desses determinantes. A segunda quantização é um formalismo que transfere a propriedade de antissimetria da função de onda para certos operadores. A segunda quantização não introduz nenhuma física nova, apenas uma nova notação para expressar os mesmos fenômenos. Com ela, a utilização explícita de determinantes não é necessária. Tal formalismo é aplicado em sistemas fermiônicos e é uma forma mais simples de tratar problemas de muitos corpos.

Vamos relacionar a cada orbital um operador chamado *operador de criação*  $a_i^\dagger$ . A ação

desse operador em um determinante de Slater qualquer  $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$  é

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (6.21)$$

ou seja, o operador  $a_i^\dagger$  cria um elétron no orbital  $\chi_i$ . Note que a ordem de aplicação de dois operadores é importante, já que a antissimetria tem que ser respeitada. Logo,

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (6.22)$$

por outro lado,

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (6.23)$$

onde fizemos uso do princípio de antissimetria na última igualdade da equação acima. Para achar uma relação importante dos operadores de criação, considere a soma das equações 6.22 e 6.23,

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (6.24)$$

Como começamos a partir de um determinante de Slater arbitrário, a condição para que a equação acima tenha uma solução além da trivial é

$$\{a_j^\dagger a_i^\dagger\} = a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = 0. \quad (6.25)$$

A equação acima é o que chamamos de anti-comutador. O anti-comutador de quaisquer dois operadores de criação é sempre nulo. Ainda da equação 6.25 podemos concluir que,

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger \quad (6.26)$$

o que nos diz que para trocar a ordem de aplicação dos operadores de criação, basta trocar o sinal (antissimetria sendo respeitada). Além disso, se considerar índices iguais,

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (6.27)$$

ou seja, não é possível criar dois elétrons em um mesmo orbital, o que condiz com o princípio de exclusão de Pauli:

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \text{ se } i \in \{k, \dots, l\}. \quad (6.28)$$

a equação 6.28 diz que não é possível criar um elétron em um orbital  $\chi_i$  se ele já estiver ocupado.

Consideremos agora um estado qualquer dado por,

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle \quad (6.29)$$

podemos escrevê-lo na seguinte forma,

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle \quad (6.30)$$

e tomarmos o adjunto da equação acima, chegamos a

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \langle \chi_j | a_i = \langle K |. \quad (6.31)$$

Multiplicando a equação 6.29 por  $|K\rangle$  chegamos em

$$\langle K|K\rangle = \langle \chi_j | a_i |\chi_i \chi_j\rangle = 1 \quad (6.32)$$

pois o estado  $|K\rangle$  é ortonormalizado. Como  $\langle \chi_j | \chi_j\rangle = 1$ , para que não ocorra nenhuma incoerência matemática precisamos ter

$$|K\rangle = a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle. \quad (6.33)$$

Assim, definimos o *operador de aniquilação*  $a_i$  como o adjunto do operador de criação, ou seja,  $a_i = (a_i^\dagger)^\dagger$ . Analogamente, temos a atuação do operador  $a_i$  dada por

$$a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k\rangle = |\chi_j \dots \chi_k\rangle. \quad (6.34)$$

Em comparação com o que definimos para o operador de criação anteriormente, o operador de aniquilação  $a_i$  destrói um elétron no orbital  $\chi_i$ . Porém, para que o operador aniquilação possa atuar, é necessário que exista um elétron no orbital em que ele vá atuar, situado imediatamente à esquerda no determinante de Slater, caso contrário, devemos permutar as colunas do determinante até que o orbital a ser aniquilado encontre-se na posição adequada, como mostrado

abaixo:

$$a_i |\chi_k \chi_l \chi_i\rangle = -a_i |\chi_i \chi_l \chi_k\rangle = -|\chi_l \chi_k\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle. \quad (6.35)$$

Anteriormente, vimos que existe uma relação de anti-comutação para os operadores de criação. Aqui não é diferente e o análogo pode ser encontrado ao tomarmos o adjunto da equação 6.25, de modo que

$$\{a_j a_i\} = a_j a_i + a_i a_j = 0. \quad (6.36)$$

Da mesma forma, temos

$$a_j a_i = -a_i a_j \quad (6.37)$$

onde, novamente, a troca na ordem de aplicação de dois operadores de aniquilação pode ser feita com uma simples troca de sinal. Analogamente, se  $i = j$ , temos

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0 \quad (6.38)$$

o que indica que não podemos aniquilar o mesmo elétron duas vezes. Em outras palavras, não podemos aniquilar um elétron de um orbital se ele não existir:

$$a_i |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \text{ se } i \notin \{k, \dots, l\}. \quad (6.39)$$

Agora que sabemos como os operadores de criação e aniquilação se relacionam com seus iguais, devemos ir atrás da relação entre operadores de criação e aniquilação, assunto que possui grande importância dentro da mecânica quântica. Considere a ação do operador  $(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)$  atuando sobre um determinante de Slater qualquer que não possui o orbital  $\chi_i$ :

$$\begin{aligned}
 (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle &= a_i a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= |\chi_k \dots \chi_l\rangle.
 \end{aligned} \tag{6.40}$$

Perceba que, caso o orbital  $\chi_i$  já esteja ocupado, temos

$$\begin{aligned}
 (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i^\dagger a_i |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle.
 \end{aligned} \tag{6.41}$$

Assim, é fácil notar que em ambos os casos o estado resultante é igual ao estado inicial, logo

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \tag{6.42}$$

Considere agora a aplicação do operador  $(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i)$  no estado  $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$  quando  $i \neq j$ .

Nesse caso, é preciso analisar apenas o determinante em que o orbital  $\chi_i$  estiver ocupado e  $\chi_j$  estiver desocupado, tendo em vista que as equações 6.28 e 6.39 anulam qualquer caso diferente desses. Caso  $i \in \{k\dots l\}$  e  $j \notin \{k\dots l\}$  obtemos

$$\begin{aligned}
 (a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i |\chi_j \chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (6.43) \\
 &= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= 0.
 \end{aligned}$$

Com isso, concluímos que

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\}, \quad i \neq j. \quad (6.44)$$

Juntando a equação acima com a equação 6.42, temos que

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} = \{a_i, a_j^\dagger\}. \quad (6.45)$$

Com isso, temos que todas as relações e propriedades expressas dos determinantes de Slater estão contidas nas relações dos operadores de criação e aniquilação. Utilizaremos o estado de vácuo  $|\rangle$  (representação de um sistema sem elétrons) para iniciar um certo determinante no formalismo da segunda quantização. Sendo o estado de vácuo normalizado, ou seja,

$\langle | \rangle = 1$ , e possuidor da seguinte propriedade:

$$a_i | \rangle = 0 = \langle | a_i^\dagger, \quad (6.46)$$

temos que não é possível destruir elétrons num estado que não os possui. Note que a construção de qualquer estado pode ser feita a partir do estado de vácuo, mediante a aplicação de operadores de criação, da seguinte forma:

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger | \rangle. \quad (6.47)$$

De maneira geral,

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (6.48)$$

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

O Hamiltoniano para um problema de muitos corpos pode ser escrito, dentro da segunda quantização, na forma:

$$H = \sum_{i,j} \langle i | T | j \rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | V | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (6.49)$$



Analisando a equação acima, podemos notar que existem dois tipos de operadores que descrevem o problema de muitas partículas e podemos especificá-los. O primeiro é a soma de operadores de uma partícula, onde  $O_1$  será esse operador. Ele possui variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição ou momento da partícula em questão (energia cinética, atração elétron-núcleo, ...). Assim,

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (6.50)$$

onde  $h(i)$  representa qualquer operador que envolve apenas o  $i$ -ésimo elétron. O segundo tipo é a soma de operadores de duas partículas,

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N v(i, j) = \sum_{i<j}^N v(i, j) \quad (6.51)$$

onde  $v(i, j)$  denota qualquer operador que depende da posição ou do momento da  $i$ -ésima e  $j$ -ésima partículas, simultaneamente.

Para podermos desenvolver a teoria de muitos corpos sem utilizar os determinantes de Slater, precisamos expressar os operadores descritos acima em termos dos operadores de criação e aniquilação. Tal representação em segunda quantização é dada por,

$$\begin{aligned} O_1 &= \sum_{i,j} \langle i | h | j \rangle a_i^\dagger a_j \\ O_2 &= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | v | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \end{aligned} \quad (6.52)$$

onde  $O_2$  descreve, por exemplo, a repulsão total coulombiana entre os elétrons do sistema. Ambas as somas são sobre todos os orbitais  $\{\chi_i\}$ . Note que as integrais de uma e duas partículas aparecem explicitamente. A forma desses operadores é independente do número de elétrons. Uma das vantagens do formalismo da segunda quantização é que o tratamento de qualquer problema de muitos elétrons é feito da mesma forma. Tal fato torna essa formulação adequada para tratar sistemas infinitos.

## Referências Bibliográficas

- [1] David J Frank, Robert H Dennard, Edward Nowak, Paul M Solomon, Yuan Taur, and Hon-Sum Philip Wong. Device scaling limits of si mosfets and their application dependencies. *Proceedings of the IEEE*, 89(3):259–288, 2001.
- [2] Erik T Thostenson, Zhifeng Ren, and Tsu-Wei Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61(13):1899–1912, 2001.
- [3] Phaedon Avouris, Zhihong Chen, and Vasili Perebeinos. Carbon-based electronics. In *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*, pages 174–184. World Scientific, 2010.
- [4] Eduardo HL Falcao and Fred Wudl. Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(6):524–531, 2007.
- [5] Andreas Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nature Materials*, 9(11):868, 2010.
- [6] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1):109, 2009.
- [7] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947.
- [8] Hans Peter Boehm, Ralph Setton, and Eberhard Stumpp. Nomenclature and terminology

- of graphite intercalation compounds (iupac recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(9):1893–1901, 1994.
- [9] LD Landau. Zur theorie der phasenumwandlungen ii. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11(545):26–35, 1937.
- [10] Rudolf Peierls. Quelques propriétés typiques des corps solides. In *Annales de l'institut Henri Poincaré*, volume 5, pages 177–222, 1935.
- [11] Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Sergei V Morozov, D Jiang, Y\_ Zhang, Sergey V Dubonos, Irina V Grigorieva, and Alexandr A Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [12] KS Novoselov, D Jiang, F Schedin, TJ Booth, VV Khotkevich, SV Morozov, and AK Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30):10451–10453, 2005.
- [13] Andre Konstantin Geim. Graphene: status and prospects. *Science*, 324(5934):1530–1534, 2009.
- [14] José Etimógenes Duarte Vieira Segundo and Eudésio Oliveira Vilar. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 11(2):54–57, 2016.
- [15] Katherine Bourzac. Back to analogue. *Nature*, 483(7389):S34, 2012.
- [16] Charles Schmidt. The bionic material. *Nature*, 483(7389):S37, 2012.

- [17] Max C Lemme, Tim J Echtermeyer, Matthias Baus, and Heinrich Kurz. A graphene field-effect device. *IEEE Electron Device Letters*, 28(4):282–284, 2007.
- [18] LA Ponomarenko, F Schedin, MI Katsnelson, R Yang, EW Hill, KS Novoselov, and AK Geim. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, 320(5874):356–358, 2008.
- [19] C Stampfer, E Schurtenberger, F Molitor, J Guttinger, T Ihn, and K Ensslin. Tunable graphene single electron transistor. *Nano Letters*, 8(8):2378–2383, 2008.
- [20] Xuan Wang, Linjie Zhi, and Klaus Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1):323–327, 2008.
- [21] EH Hwang, S Adam, and S Das Sarma. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Physical Review B*, 76(19):195421, 2007.
- [22] F Schedin, AK Geim, SV Morozov, EW Hill, P Blake, MI Katsnelson, and KS Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9):652, 2007.
- [23] Sungjae Cho, Yung-Fu Chen, and Michael S Fuhrer. Gate-tunable graphene spin valve. *Applied Physics Letters*, 91(12):123105, 2007.
- [24] C Józsa, M Popinciuc, N Tombros, HT Jonkman, and BJ Van Wees. Electronic spin drift in graphene field-effect transistors. *Physical Review Letters*, 100(23):236603, 2008.

- [25] Dan Li and Richard B Kaner. Graphene-based materials. *Science*, 320(5880):1170–1171, 2008.
- [26] Melinda Y Han, Barbaros Özyilmaz, Yuanbo Zhang, and Philip Kim. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20):206805, 2007.
- [27] Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 97(21):216803, 2006.
- [28] Xiaolin Li, Xinran Wang, Li Zhang, Sangwon Lee, and Hongjie Dai. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *Science*, 319(5867):1229–1232, 2008.
- [29] Kyle A Ritter and Joseph W Lyding. The influence of edge structure on the electronic properties of graphene quantum dots and nanoribbons. *Nature Materials*, 8(3):235, 2009.
- [30] Li Yang, Cheol-Hwan Park, Young-Woo Son, Marvin L Cohen, and Steven G Louie. Quasiparticle energies and band gaps in graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, 99(18):186801, 2007.
- [31] Wen-Xiao Wang, Mei Zhou, Xinqi Li, Si-Yu Li, Xiaosong Wu, Wenhui Duan, and Lin He. Energy gaps of atomically precise armchair graphene sidewall nanoribbons. *Physical Review B*, 93(24):241403, 2016.
- [32] Zhihong Chen, Yu-Ming Lin, Michael J Rooks, and Phaedon Avouris. Graphene nanoribbon electronics. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40(2):228–232, 2007.

- [33] Dmitry V Kosynkin, Amanda L Higginbotham, Alexander Sinitskii, Jay R Lomeda, Ayrat Dimiev, B Katherine Price, and James M Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 458(7240):872, 2009.
- [34] Liying Jiao, Li Zhang, Xinran Wang, Georgi Diankov, and Hongjie Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, 458(7240):877, 2009.
- [35] Akimitsu Narita, Xinliang Feng, Yenny Hernandez, Søren A Jensen, Mischa Bonn, Hufeng Yang, Ivan A Verzhbitskiy, Cinzia Casiraghi, Michael Ryan Hansen, Amelie HR Koch, et al. Synthesis of structurally well-defined and liquid-phase-processable graphene nanoribbons. *Nature Chemistry*, 6(2):126, 2014.
- [36] AY Nikitin, P Alonso-González, S Vélez, S Mastel, A Centeno, A Pesquera, A Zurutuza, F Casanova, LE Hueso, FHL Koppens, et al. Real-space mapping of tailored sheet and edge plasmons in graphene nanoresonators. *Nature Photonics*, 10(4):239, 2016.
- [37] DN Basov, MM Fogler, and FJ García De Abajo. Polaritons in van der waals materials. *Science*, 354(6309):aag1992, 2016.
- [38] Long-Jing Yin, Hua Jiang, Jia-Bin Qiao, and Lin He. Direct imaging of topological edge states at a bilayer graphene domain wall. *Nature Communications*, 7:11760, 2016.
- [39] Lili Jiang, Zhiwen Shi, Bo Zeng, Sheng Wang, Ji-Hun Kang, Trinity Joshi, Chenhao Jin, Long Ju, Jonghwan Kim, Tairu Lyu, et al. Soliton-dependent plasmon reflection at bilayer graphene domain walls. *Nature Materials*, 15(8):840, 2016.

- [40] Pedro Henrique de Oliveira Neto and Troy Van Voorhis. Dynamics of charge quasiparticles generation in armchair graphene nanoribbons. *Carbon*, 132:352–358, 2018.
- [41] Jean Luc Bredas and G Bryan Street. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18(10):309–315, 1985.
- [42] Ana Virgínia Passos Abreu, Jonathan Fernando Teixeira, Antonio Luciano de Almeida Fonseca, Ricardo Gargano, Geraldo Magela e Silva, and Luiz Antonio Ribeiro. Impact of the electron–phonon interactions on the polaron dynamics in graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(27):4901–4906, 2016.
- [43] Simone Pisana, Michele Lazzeri, Cinzia Casiraghi, Kostya S Novoselov, Andre K Geim, Andrea C Ferrari, and Francesco Mauri. Breakdown of the adiabatic born–oppenheimer approximation in graphene. *Nature Materials*, 6(3):198, 2007.
- [44] W-P\_ Su, JR Schrieffer, and AJ Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22(4):2099, 1980.
- [45] PH de Oliveira Neto, JF Teixeira, WF da Cunha, R Gargano, and GM e Silva. Electron–lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(20):3039–3042, 2012.
- [46] Sarah Maria Falke, Carlo Andrea Rozzi, Daniele Brida, Margherita Maiuri, Michele Amato, Ephraim Sommer, Antonietta De Sio, Angel Rubio, Giulio Cerullo, Elisa Molinari, et al. Coherent ultrafast charge transfer in an organic photovoltaic blend. *Science*, 344(6187):1001–1005, 2014.



- [47] Alan J Heeger. 25th anniversary article: bulk heterojunction solar cells: understanding the mechanism of operation. *Advanced Materials*, 26(1):10–28, 2014.
- [48] Pedro Henrique de Oliveira Neto and Leonardo Evaristo de Sousa. Activation energies and diffusion coefficients of polarons and bipolarons in organic conductors. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(28):5925–5930, 2018.