



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

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

**EFEITOS DE CURVATURA E TORÇÃO NA ESTRUTURA
ELETRÔNICA DE NANOFITAS DE GRAFENO TORCIDAS**

Giliandson de França Aguiar

Dissertação de Mestrado

Recife - PE

29 de Agosto de 2023

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

Giliandson de França Aguiar

**EFEITOS DE CURVATURA E TORÇÃO NA ESTRUTURA
ELETRÔNICA DE NANOFITAS DE GRAFENO TORCIDAS**

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

Orientador: Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes

**Recife - PE
29 de Agosto de 2023**

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

A283e

Aguiar, Giliandson de França

EFEITOS DE CURVATURA E TORÇÃO NA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE NANOFITAS DE GRAFENO
TORCIDAS / Giliandson de França Aguiar. - 2023.

76 f. : il.

Orientador: Fernando Jorge Sampaio Moraes.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada,
Recife, 2023.

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

CDD 621

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

**EFEITOS DE CURVATURA E TORÇÃO NA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE
NANOFITAS DE GRAFENO TORCIDAS**

Giliandson de França Aguiar

Dissertação julgada adequada para obtenção
do título de mestre em Física, defendida e
aprovada por unanimidade em 29/08/2023
pela Comissão Examinadora.

Orientador:

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes
DF-UFRPE

Banca Examinadora:

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

Prof. Dr. Sergio André Fontes Azevedo
DF-UFPB

*“Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você possa fazer e triunfar.
Enquanto há vida, há esperança.”*

(Stephen Hawking, 1942-2018)

*Dedico à toda minha família e amigos
por todo o apoio que me deram nessa
jornada.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar forças para continuar na luta, assim como minha família, amigos e professores por todo apoio, principalmente aos meus pais que sempre estiveram presentes e ao meu lado para todas as decisões.

Sou grato à Fundação de Amparo à Pesquisa e a Ciência e Tecnológico de Pernambuco—FACEPE pelo suporte financeiro, concedido pelo edital N° 014/2020, solicitação IBPG-0281-1.05/21.

Também presto meus mais profundos agradecidos pelo acolhimento que tive do pessoal da Universidade Federal Rural de Pernambuco do departamento de física, a meu orientador Fernando Moraes, e colegas que deram auxílio no desenvolvimento da pesquisa: Eudes Gomes e Darlene Freitas.

É uma enorme satisfação chegar tão longe e concluir com sucesso todo procedimento que nos foi estabelecido nesse curso maravilhoso de Física Aplicada. Não teria conseguido sem o suporte de todos que me apoiaram. Só tenho a agradecer por todos os momentos e oportunidades que tive. Espero sempre corresponder as expectativas dadas a mim, e futuramente mostrar todos os frutos colhidos através dessa jornada.

Resumo

Este trabalho tem como objetivo estudar os efeitos da geometria na estrutura eletrônica de nanofitas de grafeno curvas e torcidas, com o intuito de compreender e facilitar estudos em nanoestruturas e suas propriedades eletrônicas. Para tal, utilizamos métodos analíticos e computacionais. Os estudos referentes às propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono vêm ganhando destaque cada vez mais nas pesquisas no Brasil e no exterior desde a última década. A vantagem da folha do grafeno é ser um sistema bidimensional, onde podemos trabalhar em diferentes formas curvas. Essa vertente, quando estudada adequadamente, nos possibilita grandes avanços em aplicações tecnológicas, como o design de dispositivos eletrônicos combinando técnicas tradicionais, como dopagem, com alterações na curvatura da superfície. Podem ser feitas diversas aplicações eletrônicas nessas estruturas curvas e/ou torcidas. Com o auxílio de simulações computacionais e analíticas, estudamos a influência da geometria nessas propriedades. Utilizamos o formalismo *tight-binding* estendido para incluir efeitos de curvatura, utilizando o modelo de re-hibridização dos orbitais π como π -orbital axis vector analysis (POAV), assim como a variação de hopping em função da variação das ligações e o método da função de Green fora do equilíbrio.

Palavras-chave: Grafeno. *Tight-binding*. Helicoide.

Abstract

This work aims to study the effects of the geometry on the electronic structure of curved and torsioned graphene nanoribbons, in order to understand and facilitate studies on nanostructures and their electronic properties. For this, we use analytical and computational methods. Studies regarding the electronic properties of carbon nanostructures have been increasingly highlighted in research in Brazil and abroad since the last decade. The advantage of the graphene sheet is that it is a two-dimensional system, where we can work in different curved shapes. This aspect, when properly studied, allows us to make great advances in technological applications, such as the design of electronic devices, combining traditional techniques, such as doping, with changes in surface curvature. Several electronic applications can be made in these curved and/or torsioned structures. With the aid of computational and analytical simulations, we study the influence of geometry on these properties. We will use the extended *tight-binding* formalism to include curvature effects, using the orbital rehybridization model π as π -orbital axis vector analysis (POAV) as well as the hopping variation as a function of the bond variation and the out-of-equilibrium Green function method.

Keywords: Graphene. Tight-binding. Helicoid.

Lista de Figuras

- 1.1 (a) Vista esquemática da hibridização sp^1 , estados $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$. (b) Molécula de acetileno. Os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ semelhantes a hélices dos dois átomos de C fortalecem a ligação σ covalente formando duas ligações π (não mostradas). Fonte: (Fuchs e Goerbig 2008) 4
- 1.2 Vista esquematizada da hibridização sp^2 . Os orbitais formam ângulos de 120° . (b) Molécula de benzeno (C_6H_6). 6 átomos de carbono formam ligações covalentes com átomos H. Além das ligações σ entre carbono e hidrogênio, existem ligações π entre os carbonos. (c) representa o estado fundamental da mecânica quântica do anel de benzeno que é uma superposição das duas configurações que diferem pela posição das ligações duplas. (d) O grafeno pode ser visto como um mosaico de hexágonos de benzeno. Fonte: (Fuchs e Goerbig 2008) 5
- 1.3 Vista esquemática da hibridização sp^2 . Onde, à esquerda está representado o orbital s e os dois p , seguido dos três orbitais hibridizados e, por fim, à direita temos a forma dos orbitais na ligação. Fonte: (Freitas 2022) adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011) 5
- 1.4 Vista esquemática da hibridização sp^3 . À esquerda, o orbital s e os três orbitais p . No meio, os quatro orbitais hibridizados e, à direita, a forma dos orbitais na ligação. Fonte: (Freitas 2022) adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011). 7

1.5	(a): Vista esquemática da rede de favo de mel, mostrando os vetores de base a_1 e a_2 na rede hexagonal do grafeno, rede de Bravais triangular com uma base de dois átomos: A (pontos cheios) e B (pontos vazios). (b): Os pontos da rede recíproca correspondentes à rede triangular de Bravais (pontos completos), bem como os vetores de base associados b_1 e b_2 . Pontos altamente simétricos representados por Γ (zona central), K_+ , K_- e M também são indicados em (b). A célula unitária/zona de Brillouin é mostrada sombreada em cinza em (a) e (b). Fonte: (Torres et al. 2013).	10
2.1	Modelo esquemático helicoidal, onde o parâmetro t mede o ângulo que o eixo x faz com a linha que une a origem (0) à projeção do ponto $\alpha(t)$ sobre o plano xy . Fonte: (Carmo 2016).	13
2.2	Vista tridimensional do modelo do helicóide com raio a no cilindro qualquer onde a borda cúspide helicoidal está situada, de ângulo ν e no plano O_x . Fonte: (Krivoshapko e Ivanov 2015)	14
2.3	Vista esquemática do modelo <i>tight-binding</i> para a rede favo de mel, mostrando os vetores de base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 na rede hexagonal do grafeno. Fonte: (Fuchs e Goerbig 2008).	16
2.4	(a) Vista esquemática do modelo em 3D da relação de dispersão obtida na aproximação <i>tight-binding</i> para o grafeno. (b) Mostrado o Cone de Dirac, onde os picos se aproximam dos pontos K na ZB. Fonte: (Nascimento 2012)	24
2.5	Estrutura da rede das nanofitas de carbono, com fronteira <i>armchair</i> na esquerda e <i>zigzag</i> à direita. Fonte: (Guassi 2010)	26
2.6	Modos nas derivações (contatos = fonte e dreno) de um condutor coerente e suas amplitudes de transmissões, representadas por $a_{1,2,3}$ e $b_{1,2,3}$, aproximando-se e se afastando do condutor, respectivamente. Fonte: (Freitas 2022)	27
2.7	O sistema genérico de contatos que une a esquerda (L) e direita (R) de uma região intermédia, o dispositivo (D). Fonte: (Freitas 2022)	35
2.8	POAV. Fonte: (BAI et al. 2013)	37

2.9	Representação dos orbitais híbridos $ \chi_i\rangle$ para hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 . Sendo $ \chi_i\rangle$ colinear ao vetor axial do orbital π de modo que faz uma inclinação igual para os ângulos ($ \chi_2\rangle, \chi_3\rangle, \chi_4\rangle$), se situando ao longo do eixo Z. Fonte: (Haddon e Scott 1986)	38
2.10	Representação da construção do POAV, onde o átomo está localizado no centro O da esfera de raio arbitrário tendo interseção das ligações com a superfície da esfera (A, B e C). O vetor que é normal ao plano ABC e passa pelo centro do círculo (N) também intercepta o centro da esfera O, esse vetor é o eixo de um cone reto com vértice O e base ABC Fonte: (Haddon e Scott 1986).	39
2.11	(a) mostra a introdução da desclinação de curvatura positiva pelo processo de corte e cola de Volterra em pentágono. (b) nessa sequência temos a introdução da desclinação de curvatura negativa pelo processo de corte e cola de Volterra em heptágono.	42
3.1	Representação da construção dos dados da pesquisa através da linguagem em Python desenvolvida exclusivamente nos conformes para este trabalho.	43
3.2	Imagem representativa do simulador Avogadro2, utilizado como apoio para manipulação de estruturas moleculares.	44
4.1	Estrutura das fitas de grafeno plana e torcidas, com 744 átomos, com diferentes torções variando de 0.0 até 4.0.	47
4.2	Estrutura das fitas de grafeno plana e torcida, com 112 átomos, de variação de 0.0 e 2.5 torções.	48
4.3	Gráfico da relação de dispersão para a estrutura de 744 átomos com torção 0.0 .	49
4.4	Gráfico da relação de dispersão para a estrutura de 112 átomos com torções de 0.0.	49
4.5	Gráfico da evolução do <i>gap</i> de acordo com as torções da estrutura de grafeno de 112 átomos em intervalos de 0.25 até 2.5 torções.	50
4.6	Gráfico das transmissões pela energia da estrutura de grafeno com 744 átomos com torções variando de 0.0 até 4.0 em intervalos médio de 1.0 torção.	52
4.7	Gráfico das correntes representando alguns picos indicados dos gráficos da transmissão, seguindo a ordem de torção para cada um.	53

4.8	Gráfico da Densidade total e local de Estados para a estrutura de 744 átomos sem torção.	54
4.9	Gráfico da Densidade de estados para a estrutura de 4 torções, seguido da Densidade Local de Estados correspondente aos três picos centrais da DOS. . .	55
4.10	Gráfico da densidade local de estados para os picos de Van Hove da fita de grafeno com 4 torções.	55

Sumário

Agradecimentos	VI
Resumo	VII
Abstract	VIII
Lista de Figuras	XII
1 Introdução	2
1.1 Átomo de Carbono	2
1.1.1 Hibridização	3
1.2 Grafeno	8
1.2.1 A Estrutura Cristalina	9
1.3 Escopo e organização da dissertação	11
2 Fundamentação Teórica	13
2.1 Geometria helicoidal	13
2.1.1 Helicoide evolutivo aberto	14
2.2 Método <i>tight-binding</i>	15
2.2.1 Função e teorema de Bloch	16
2.2.2 O hamiltoniano <i>tight-binding</i>	18
2.3 Estrutura Eletrônica	20
2.3.1 Relação de Dispersão	21
2.3.2 Densidade de Estados	24
2.3.3 Estrutura eletrônica das nanofitas de grafeno	25

2.4	Função de Green	26
2.4.1	Função de Green Fora do Equilíbrio	27
2.4.2	Função de Green para a equação de Schrödinger	31
2.5	Transporte Eletrônico	33
2.6	π -orbital axis vector - POAV (vetor axial do orbital π)	36
2.7	Efeitos da curvatura	41
3	Metodologia	43
4	Resultados	46
4.1	Estrutura	46
4.2	Relação de Dispersão	48
4.3	Gap e torções	49
4.4	Transmissão e corrente	51
4.5	Densidade de Estados	53
5	Conclusões	56
	Referências Bibliográficas	62

Capítulo 1

Introdução

1.1 Átomo de Carbono

Desde sua descoberta, o carbono vem sendo estudado para diversas aplicações científicas, é o sexto elemento da tabela periódica, representado pela letra “C”. O carbono pode ser encontrado na natureza em diferentes formas de alotrópicos, e possui uma versatilidade para realização de ligações químicas, o que o torna um dos elementos mais interessantes para ser estudado, quando se remete a novos compostos químicos. O carbono pode ser encontrado como carvão, grafite, diamante, e em formas de fulereno, tais como grafeno, nanotubos, fitas de carbono (Menezes 2008).

Algumas das características do carbono são representadas na tabela periódica, na qual pertencente ao grupo 14. Possui número atômico 6 e massa atômica média de $12,01u$. No estado fundamental atômico, os 6 elétrons seguem a seguinte configuração eletrônica: $1s^2 2s^2 2p^2$, o que significa que possui dois elétrons na primeira camada preenchendo a camada interna $1s$, e quatro elétrons na próxima camada, ocupando os orbitais $2s$ e $2p$ do carbono. Em princípio, é mais favorável colocar os 2 elétrons no orbital $2s$ e 2 nos orbitais $2p$, procurando uma estabilidade, já que existe uma diferença de energia nos níveis $2s$ e $2p$ do carbono. Entretanto, em algumas situações pode-se misturar a configuração dos orbitais atômicos (Gharekhanlou e Khorasani 2011; Gonçalves 2008). Estes novos orbitais são denominados de orbitais híbridos, quais serão descritos a seguir.

Já no que se remete às propriedades eletrônicas de nanoestruturas de carbono, os estudos nessa área têm ganhado cada vez mais destaque em pesquisa básica e aplicada de inúmeros grupos no Brasil e no exterior na última década. Sendo um sistema bidimensional e podendo

assumir formas curvas, a possibilidade de utilizar geometria para manipular suas propriedades eletrônicas tem sido explorada em nosso grupo de pesquisa em diversos trabalhos. Uma melhor compreensão da influência da geometria nas propriedades eletrônicas das estruturas curvas de carbono pode então levar a aplicações tecnológicas, como o design de dispositivos eletrônicos combinando técnicas tradicionais, como dopagem, com alterações na curvatura da superfície. Nanoestruturas de grafeno têm se mostrado extremamente versáteis em suas aplicações, desde sensores biológicos (Kalaiyarasi et al. 2020), a pontos quânticos, com seus subsequentes usos. Apesar da influência da forma (isto é, se a borda é triangular, retangular, etc.) do nanofloco nas suas propriedades eletrônicas ter sido bem explorado na literatura (Zarenia et al. 2011), a presença de curvatura foi pouco explorada (Ulloa et al. 2013).

1.1.1 Hibridização

O processo de hibridização é dado quando os orbitais atômicos de um átomo são combinados para formar justamente o que chamamos de orbitais híbridos. Esses orbitais híbridos têm formas geométricas específicas e são utilizados para a formação de ligações químicas covalentes em moléculas, fazendo com que os elétrons sejam compartilhados pelos os átomos de maneira eficaz. Portanto, tanto para descrever a geometria, quanto para entendermos as propriedades das substâncias químicas, a hibridização é um fator indispensável. De um ponto de vista mais direto, as maiores chances de ligações como essas ocorrerem seria quando o átomo de carbono realiza duas ligações duplas, ou uma ligação simples e uma tripla (Silva 2018; Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Para identificar as hibridizações é fácil, basta contar os átomos ligados a cada átomo de carbono, caso haja dois, esse átomo de carbono é linear, ou seja hibridizado sp , se houver três, é trigonal hibridizado sp^2 e, quando há quatro, é tetraédrico sp^3 . Onde, a seguir, discutiremos cada uma mais detalhadamente.

Hibridização sp

Na hibridização sp^1 , um átomo de carbono combina um orbital s com um orbital p , formando dois orbitais híbridos sp^1 . Essa configuração irá ocorrer quando um átomo de carbono combina uma ligação simples com outro átomo. Logo, pode-se ter o orbital $2s$, correspondendo ao estado $|2s\rangle$, se misturando com um dos orbitais $2p$. A conclusão disso é a combinação

simétrica e assimétrica, que gera um orbital com peso igual a ambos os estados originais, conforme podemos observar na figura 1.1 (Fuchs e Goerbig 2008).

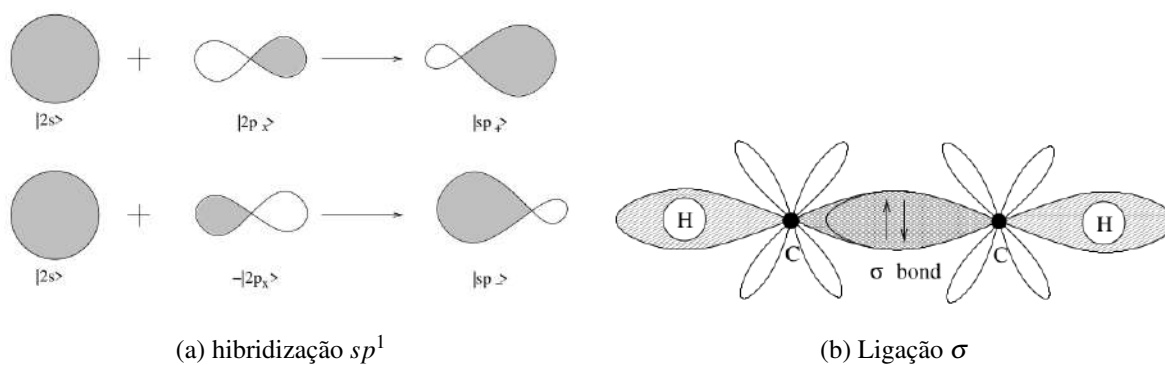


Figura 1.1: (a) Vista esquemática da hibridização sp^1 , estados $|2s\rangle$ e $|2p_x\rangle$. (b) Molécula de acetileno. Os orbitais $2p_y$ e $2p_z$ semelhantes a hélices dos dois átomos de C fortalecem a ligação σ covalente formando duas ligações π (não mostradas). Fonte: (Fuchs e Goerbig 2008)

Um estado com peso igual de ambos os estados originais, pode ser obtido pela combinação simétrica e anti-simétrica, conforme às expressões 1.1 e 1.2.

$$|sp_+\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle + |2p_x\rangle), \quad (1.1)$$

$$|sp_-\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(|2s\rangle - |2p_x\rangle). \quad (1.2)$$

Conforme representado na figura 1.1, essa hibridização tem um papel importante na formação da molécula de acetileno ($C-H \equiv C-H$), na qual os orbitais híbridos sp^1 dos dois átomos de carbono acabam formando uma forte ligação covalente (Fuchs e Goerbig 2008).

Hibridização sp^2

A hibridização sp^2 envolve a combinação de um orbital s e dois orbitais p para formar três orbitais híbridos sp^2 , por exemplo, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ formando três orbitais híbridos sp^2 (Silva 2018). Esses orbitais estão dispostos em um plano trigonal, com ângulos de ligação de aproximadamente 120° . A hibridização sp^2 é comum de se encontrar em moléculas com características plana, tais como o eteno (C_2H_4) e o benzeno (C_6H_6), onde os átomos de carbono estão ligados a três outros átomos, qual, podemos observar nas figuras 1.2 (Fuchs e Goerbig 2008). Ela permite a formação de ligações pi (π) e é responsável por algumas propriedades importantes dessas moléculas, como sua reatividade e estabilidade.

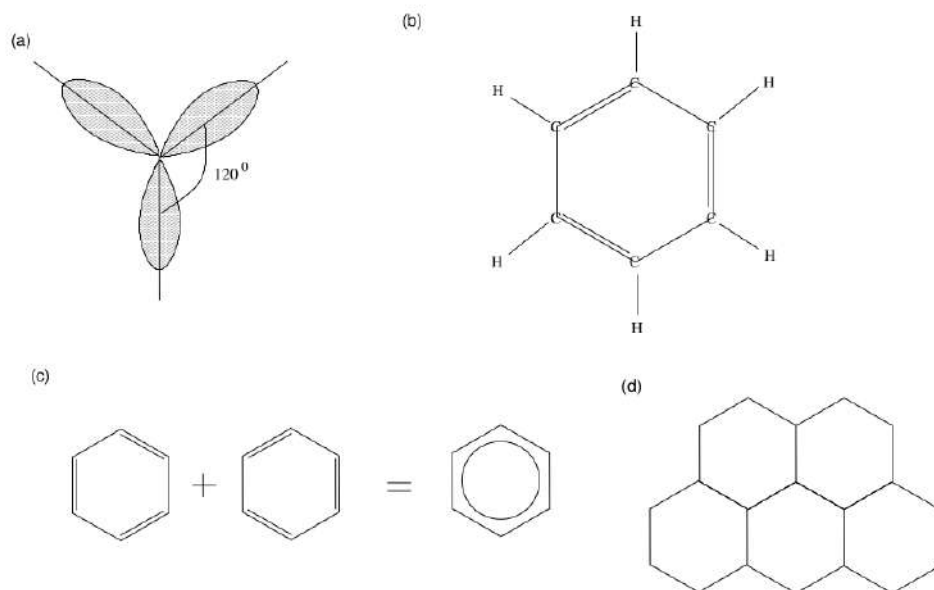


Figura 1.2: Vista esquematizada da hibridização sp^2 . Os orbitais formam ângulos de 120° . (b) Molécula de benzeno (C_6H_6). 6 átomos de carbono formam ligações covalentes com átomos H. Além das ligações σ entre carbono e hidrogênio, existem ligações π entre os carbonos. (c) representa o estado fundamental da mecânica quântica do anel de benzeno que é uma superposição das duas configurações que diferem pela posição das ligações duplas. (d) O grafeno pode ser visto como um mosaico de hexágonos de benzeno. Fonte: (Fuchs e Goerbig 2008)

No caso de uma superposição dos orbitais $2s$ e dois $2p$, onde escolhermos os estados como sendo $|2p_x\rangle$ e $|2p_y\rangle$, teremos a hibridização planar sp^2 . O composto formado pelo átomo central, ao ser feito uso de orbitais sp^2 hibridizados, toma forma trigonal conforme figura 1.3 (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

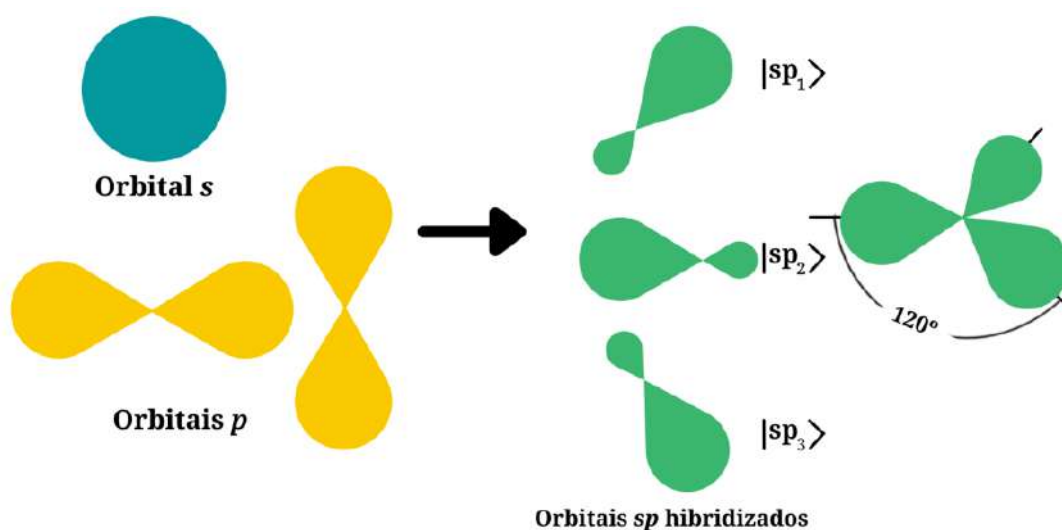


Figura 1.3: Vista esquemática da hibridação sp^2 . Onde, à esquerda está representado o orbital s e os dois p , seguido dos três orbitais hibridizados e, por fim, à direita temos a forma dos orbitais na ligação. Fonte: (Freitas 2022) adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011)

Formalmente, os três orbitais descritos acima são representados por:

$$|sp_1^2\rangle = C_1|2s\rangle - \sqrt{1-C_1^2}|2p_y\rangle, \quad (1.3)$$

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

$$|sp_3^2\rangle = C_3|2s\rangle + \sqrt{1-C_3^2} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right]. \quad (1.5)$$

Usando condições de ortonormalidade, obtemos as expressões para as constantes C:

$$\begin{aligned} C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 &= 1, \\ C_1C_2 - \frac{1}{2}\sqrt{1-C_1^2}\sqrt{1-C_2^2} &= 0, \\ C_1C_3 - \frac{1}{2}\sqrt{1-C_1^2}\sqrt{1-C_3^2} &= 0. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Que resulta em:

$$C_1 = C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}, \quad C_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}}. \quad (1.7)$$

Feito isto, podemos substituir nas expressões 1.3, 1.4 e 1.5 e concluir que os três estados possíveis se tornam,

$$|sp_1^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|2p_y\rangle, \quad (1.8)$$

$$|sp_2^2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right], \quad (1.9)$$

$$|sp_3^2\rangle = -\frac{1}{\sqrt{3}}|2s\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} \left[-\frac{\sqrt{3}}{2}|2p_x\rangle + \frac{1}{2}|2p_y\rangle \right]. \quad (1.10)$$

As ligações σ feitas pelos átomos de carbono através da hibridização sp^2 , estão no mesmo plano. Estão inclusos nesses alótropos de carbono: o grafite tridimensional, o grafeno bidimensional, o nanotubo de carbono unidimensional e o fulereno de dimensão zero. Todos esses alótropos fazem uso da hibridização sp^2 (Gharekhanlou e Khorasani 2011). Outro exemplo para a hibridização sp^2 é a molécula de benzeno, que consiste de um hexágono com átomos de carbono nos cantos, também ligados pelas ligações σ . Além disso, cada átomo de carbono possui ligação covalente com átomos de hidrogênio que se projetam do hexágono (Fuchs e Goerbig 2008), como visto na figura 1.3.

O átomo de carbono é um caso especial na hibridização sp^2 . Por causa do único orbital ligado ao seu núcleo ser $1s$, o tamanho dos átomos é pequeno e a banda resultante é consideravelmente forte. Outros elementos do grupo IV são mais comuns de aparecerem na hibridização sp^3 , como veremos em mais detalhes na próxima seção. Já que as ligações π são ligeiramente mais fracas que as σ , a formação das ligações π dos outros elementos deste grupo acabam sendo altamente instáveis (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Hibridização sp^3

Se as camadas $2s$ e as três $2p$ forem sobrepostas, teremos então a hibridização sp^3 . Teremos agora quatro orbitais, onde as ligações entre eles apontam para os vértices de um tetraedro regular, formando um ângulo de $109,5^\circ$, conforme mostrado na figura 1.4. Como mencionado anteriormente, existem alguns elementos que são mais propensos à hibridização sp^3 , como por exemplo o metano (CH_4). No que diz respeito aos átomos de carbono, podemos citar o diamante, que é um dos alótropos de hibridização sp^3 , quando o carbono se condensa sob alta pressão. E, para casos como esse, onde átomos de carbono fazem uso de orbitais híbridos sp^3 , se tem justamente as quatro ligações apontando para os vértices (Gharekhanlou e Khorasani 2011), (Fuchs e Goerbig 2008).

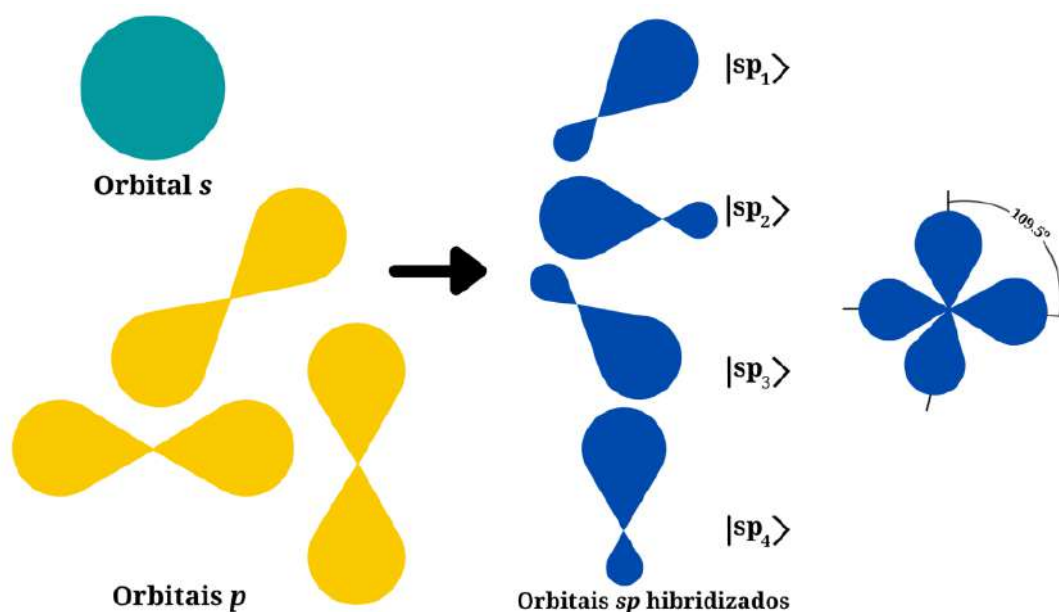


Figura 1.4: Vista esquemática da hibridização sp^3 . À esquerda, o orbital s e os três orbitais p . No meio, os quatro orbitais híbridos e, à direita, a forma dos orbitais na ligação. Fonte: (Freitas 2022) adaptado de (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

Podemos definir os quatro orbitais de hibridização sp^3 utilizando equações e cálculos

semelhantes realizados nos casos do sp^1 e sp^2 deste capítulo. Com isso, obtemos:

$$|sp_1^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle + |2p_x\rangle + |2p_y\rangle + |2p_z\rangle], \quad (1.11)$$

$$|sp_2^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle - |2p_x\rangle - |2p_y\rangle + |2p_z\rangle], \quad (1.12)$$

$$|sp_3^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle - |2p_x\rangle + |2p_y\rangle - |2p_z\rangle], \quad (1.13)$$

$$|sp_4^3\rangle = \frac{1}{2} [|2s\rangle + |2p_x\rangle - |2p_y\rangle - |2p_z\rangle]. \quad (1.14)$$

Os orbitais sp^3 híbridos quando usados para o átomo central da molécula, levam à formação de um tetraedro devido à disposição em que as ligações dos orbitais se encontram. De uma maneira mais prática, para quaisquer hibridizações (sp^n) do átomo de carbono, temos que $n + 1$ elétrons pertencem aos orbitais σ hibridizados, enquanto nos orbitais π se têm $4 - (n + 1)$ elétrons (Gharekhanlou e Khorasani 2011).

1.2 Grafeno

Nas últimas décadas, os estudos sobre grafeno vem ganhando cada vez mais destaque na comunidade acadêmica, especialmente em pesquisas aplicadas em nanoestruturas de carbono. O grafeno é uma das formas cristalinas do carbono, assim como o diamante e o grafite, sendo o primeiro cristal bidimensional descoberto na natureza. O grafeno acaba se tornando um dos melhores materiais para transporte eletrônico, além de outros fatores, o que o torna tão visado para fins de estudos, já que estamos tratando de um semi condutor e suas propriedades eletrônicas são de grande interesse na comunidade científica.

Historicamente, o grafeno já era conhecido desde 1947, o seu nome foi proposto justamente com a combinação do grafite e o sufixo -eno por Hanns-Peter Boehm, sendo o mesmo que descreveu as folhas de carbono em 1962 (Boehm et al. 1962). No entanto, apenas em 2004 ele foi observado experimentalmente pelos físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov (Geim e Novoselov 2010). Após tal feito, o grafeno acabou ganhando mais visibilidade na comunidade acadêmica, uma vez que esse sistema tem uma certa importância para a compreensão dos demais alótropos de carbono, como também se mostrou bastante propenso às aplicações nas mais diversas áreas científicas (Lopes 2010).

A existência de cristais bidimensionais era dada como dúvida no passado, devido ao

teorema de Mermin-Wagner que afirma que um cristal em duas dimensões perde sua ordem de longo alcance e, funde, em baixas temperaturas diferente de zero, devido a flutuações térmicas (Fuchs e Goerbig 2008). Além dessas características, a estrutura eletrônica do grafeno é única, onde os elétrons se manifestam como férmions sem massa, devido à dispersão linear a baixas energias, vale ressaltar que o elétron é clássico e não relativístico, porém pode simular fazendo com que esse comportamento seja um experimento ideal para o estudo da mecânica quântica relativística (Guassi 2010). Uma descrição da geometria do grafeno é que ela é classificada como uma rede bidimensional de átomos de carbono que são organizadas em rede favo de mel, conforme mostra a figura 1.5, sobre a qual entraremos mais em detalhe no próximo capítulo.

1.2.1 A Estrutura Cristalina

Uma das características do grafeno é que ele é composto de uma folha bidimensional de átomos de carbono, cuja geometria disponibiliza um hexágono posto continuamente. Podemos chamar essa rede de “favo de mel” conforme vemos no aspecto visual da figura 1.5(a), rede que não forma uma rede Bravais, apesar que as sub-redes A e B são de Bravais. A estrutura cristalina do grafeno é formada pela hibridização sp^2 dos átomos, que estão ligados pela ligação σ e π , conforme vimos na seção anterior. Essas ligações são responsáveis pela estabilidade energética estrutural e elástica do grafeno (σ), e também pelas propriedades eletrônicas do grafeno (π) (Torres et al. 2013).

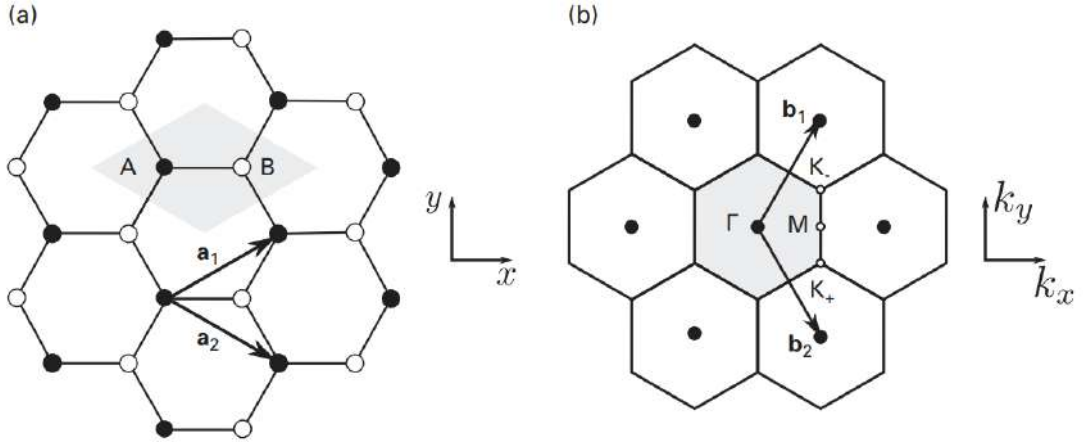


Figura 1.5: (a): Vista esquemática da rede de favo de mel, mostrando os vetores de base a_1 e a_2 na rede hexagonal do grafeno, rede de Bravais triangular com uma base de dois átomos: A (pontos cheios) e B (pontos vazios). (b): Os pontos da rede recíproca correspondentes à rede triangular de Bravais (pontos completos), bem como os vetores de base associados b_1 e b_2 . Pontos altamente simétricos representados por Γ (zona central), K_+ , K_- e M também são indicados em (b). A célula unitária/zona de Brillouin é mostrada sombreada em cinza em (a) e (b). Fonte: (Torres et al. 2013).

Podemos considerar essa rede hexagonal de grafeno como uma rede de Bravais triangular com dois átomos por célula unitária (A e B) e vetores de base \vec{a}_1 e \vec{a}_2 (Torres et al. 2013), onde nas coordenadas cartesianas são dados por:

$$\vec{a}_1 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \vec{a}_2 = a \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right). \quad (1.15)$$

A constante a é dada por $\sqrt{3}a_{cc}$, onde $a_{cc} = 1,42\text{\AA}$ seria a distância entre carbonos (A-B) do grafeno (Gonçalves 2008; Silva 2018; Torres et al. 2013).

Fisicamente, todos os locais da rede recíproca representam vetores de onda equivalentes. Isso quer dizer que qualquer tipo de onda (vibracional, eletrônica, spintrônica, etc.) se propagando na rede com um vetor de onda diferindo por um vetor da rede recíproca, terá de fato a mesma fase a menos de um múltiplo de 2π , devido à relação $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ entre os vetores da rede direta e da rede recíproca (Fuchs e Goerbig 2008).

Através dessa condição, podemos definir os vetores da rede recíproca (\vec{b}_1, \vec{b}_2), nas coordenadas cartesianas, que são dados por

$$\vec{b}_1 = b \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{b}_2 = b \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right), \quad (1.16)$$

onde $b = 4\pi/3a_{cc} = 4\pi/a\sqrt{3}$. Podemos observar esses vetores na figura 1.5(b) juntamente da

primeira zona de Brillouin, representado pelo sombreado cinza. Esta zona de Brillouin de forma hexagonal é construída como a Célula primitiva de Wigner-Seitz, ou seja, uma célula primitiva que mantém a simetria completa da rede recíproca. Dos ângulos que compõem a geometria do hexágono na ligação, dois deles são desproporcionais em comparação aos outros, esses dois pontos especiais são denotados por K_+ e K_- . Outro ponto de alta simetria que se destaca é o marcado por M na figura citada (Torres et al. 2013). Esses pontos específicos podem ser expressos matematicamente por:

$$K_+ = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{1}{2} \right), \quad K_- = \frac{4\pi}{3a} \left(\frac{\sqrt{3}}{2}, +\frac{1}{2} \right), \quad M = \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (1, 0). \quad (1.17)$$

1.3 Escopo e organização da dissertação

A discussão das propriedades eletrônicas do grafeno e como tais efeitos relativísticos são revelados nas medições de transporte elétrico é um dos assuntos proeminentes em debates presentes nas publicações científicas (Fuchs e Goerbig 2008). Propriedades que tentaremos explorar no decorrer deste trabalho, visto que, esta pesquisa tem como foco estudar e analisar o comportamento das propriedades eletrônicas da nanofita de grafeno ao ser aplicada torção em sua estrutura, levando ao formato helicoidal.

Visamos como principal objetivo aplicações em dispositivos eletrônicos utilizando tal material, além de contribuir com inovações para a área de nanoestruturas eletrônicas de carbono, abrangendo assim várias perspectivas de estudo vinculadas a esse tema bastante promissor. Tecnologicamente falando, o grafeno e seus “derivados” têm sido de muito interesse para o desenvolvimentos de novos dispositivos eletrônicos (como na construção de transistores) e spintrônicos (filtros de spin e amplificadores de spin), (Guassi 2010). E como resultado, pretendemos obter, em conjunto com o modelo *tight-binding*, a evolução do *gap* com a torção da fita, a relação de dispersão, a densidade de estados (local e total), estrutura de bandas e transmissão eletrônica ao logo da fita.

Neste capítulo levantamos uma abordagem do conceito do carbono e suas formas cristalinas, mais especificamente o grafeno e suas características, com foco em introduzir a temática da pesquisa. No capítulo 2 veremos um breve conceito teórico relacionado ao tema deste trabalho, que trará grande contribuição para o desenvolvimento do mesmo. O capítulo

2 é classificado em seções: 2.1 Geometria helicoidal, 2.2 Método *tight-binding*, 2.3 Estrutura Eletrônica, 2.4 Função de Green, 2.5 Transporte Eletrônico, 2.6 POAV– π -orbital axis vectors e 2.7 Efeitos de curvatura. No capítulo 3 será mostrado um resumo da metodologia que realizamos ao longo do trabalho. No capítulo 4 relataremos os resultados que analisamos; e, por fim, no capítulo 5 serão apresentadas as conclusões obtidas a partir desses resultados.

Capítulo 2

Fundamentação Teórica

2.1 Geometria helicoidal

É tido que a geometria helicoidal seja o ramo da geometria que estuda estruturas em formato de helicóide, ou seja, com uma configuração em espiral formando hélices em seu comprimento. Essa geometria se caracteriza na presença de linhas ou superfícies que se movem em torno de um eixo central, se deslocando em torno do seu eixo, conforme é observado na figura 2.1.

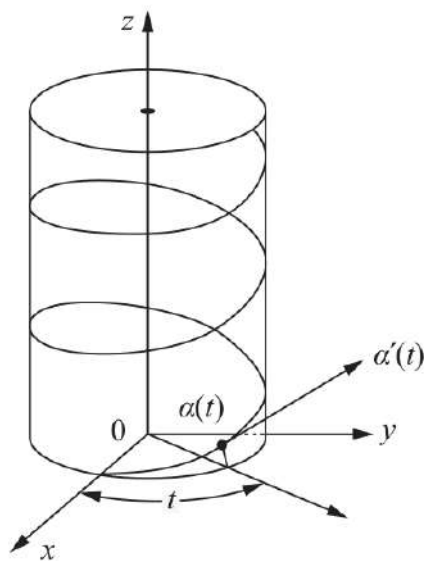


Figura 2.1: Modelo esquemático helicoidal, onde o parâmetro t mede o ângulo que o eixo x faz com a linha que une a origem (0) à projeção do ponto $\alpha(t)$ sobre o plano xy . Fonte: (Carmo 2016).

A hélice que forma o helicóide basicamente é composta de uma curva traçada na

superfície de um cilindro, onde se faz ângulos iguais com as geratrizes desse cilindro. Essa hélice tem a função de projetar a trajetória descrita por um ponto, ao ser apoiada numa superfície cilíndrica e submetida aos movimentos uniformes e simultâneos, que será rotacionada em torno de seu eixo cilíndrico e transladada paralelamente ao mesmo.

2.1.1 Helicoide evolutivo aberto

Conforme foi descrito acima, o helicoide é desenvolvido através de linhas tangentes à hélice, sob a condição de uma inclinação constante com formato cilíndrico circular. Podemos classificá-lo de helicoide evolutivo aberto, onde se tem um raio a , conforme é mostrado no plano tridimensional na figura 2.2 (Krivoshapko e Ivanov 2015).

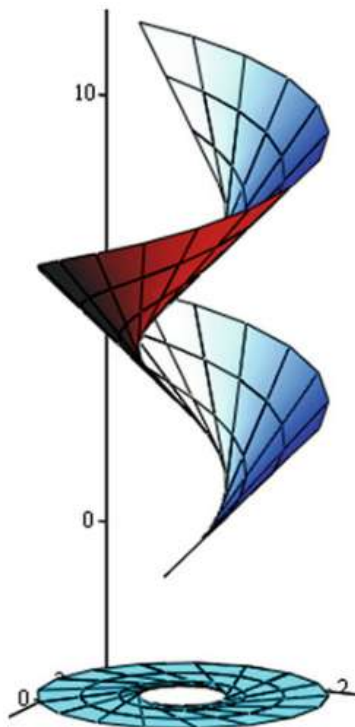


Figura 2.2: Vista tridimensional do modelo do helicoide com raio a no cilindro qualquer onde a borda cúspide helicoidal está situada, de ângulo ν e no plano O_x . Fonte: (Krivoshapko e Ivanov 2015)

Para a definição de superfície do helicoide temos que as equações paramétricas são dadas por:

$$x = x(u, v) = a \cos(v) - au \operatorname{sen}\left(\frac{v}{m}\right), \quad (2.1)$$

$$y = y(u, v) = a \operatorname{sen}(v) + au \cos\left(\frac{v}{m}\right), \quad (2.2)$$

$$z = z(u, v) = bv + bu/m. \quad (2.3)$$

onde, $m = \sqrt{a^2 + b^2}$, b é o avanço de uma hélice, $u = 0$ é a borda pontiaguda, v é o ângulo medido a partir de um eixo O_x , e a é o raio de um cilindro qualquer onde a borda pontiaguda helicoidal está localizada.

Temos que as linhas de coordenada u são coincidentes com as geratrizes retas do helicóide. As linhas de coordenada v são as hélices do co-eixo. O sistema não ortogonal conjugado de coordenadas curvilíneas (u, v) também é utilizado (Krivoshapko e Ivanov 2015).

2.2 Método *tight-binding*

O método de ligação forte, *tight-binding* como conhecido do inglês (TB), basicamente é um modelo que faz uso de uma estratégia para calcular a estrutura de bandas. Esse método de TB foi desenvolvido por Felix Bloch em 1928 em sua tese de doutorado, para fins de estudar as propriedades eletrônicas dos sólidos, levando em conta apenas o orbital atômico. Em 1934, Jones, Mott e Skinner consideraram diferentes orbitais atômicos. Um exemplo prático disso é que no caso do grafeno, onde se tem dois átomos da sua célula unitária, a função de onda proposta pelo TB será a combinação linear entre duas funções de onda (Putz 2020; Wong e Akinwande 2011).

A aproximação TB define que os elétrons localizados mais próximos aos seus núcleos atômicos são justamente os que são fortemente ligados, onde são descritos por seus orbitais atômicos com níveis de energia discretos (Silva 2018; Wong e Akinwande 2011). Podemos visualizar um exemplo do modelo TB para a rede favo de mel na Figura 2.3.

Então, pode-se afirmar que a ideia geral do modelo TB é descrever uma função de onda experimental construída a partir das funções de onda orbitais, $\phi^a(r - R_j)$, dos átomos formando uma rede particular descrita pelos vetores de rede Bravais, $R_j = m_j \mathbf{a}_1 + n_j \mathbf{a}_2$, onde m_j e n_j são inteiros. Outro ponto a se destacar é que a função de onda experimental deve espelhar a simetria da rede subjacente, sendo constante em relação à translação por qualquer vetor de rede arbitrário R_i (Fuchs e Goerbig 2008).

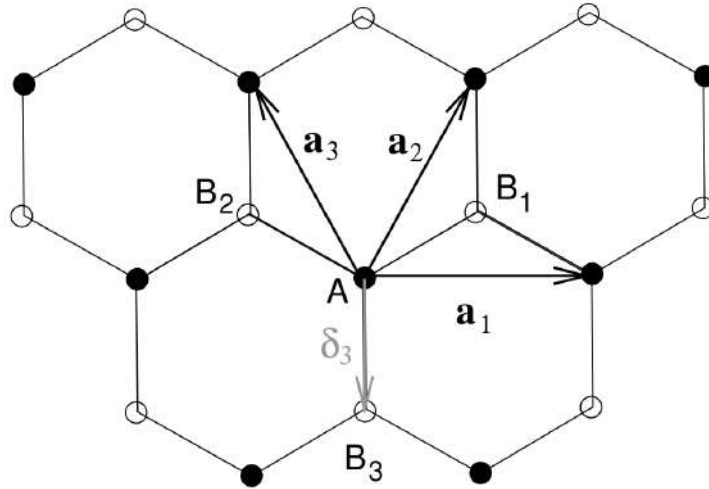


Figura 2.3: Vista esquemática do modelo *tight-binding* para a rede favo de mel, mostrando os vetores de base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 na rede hexagonal do grafeno. Fonte: (Fuchs e Goerbig 2008).

2.2.1 Função e teorema de Bloch

O teorema de Bloch afirma que as soluções para a equação de Schrödinger em um potencial periódico assumem a forma de uma onda plana modulada por uma função periódica. Esse teorema sugere que, além da função de onda atômica $\phi^a(r - R_j)$, a função de onda experimental está condicionada à simetria, ou seja, a função de onda experimental respeita o princípio da simetria relacionada à translação discreta da rede, conforme mostra a equação 2.4 (Fuchs e Goerbig 2008). Essa simetria translacional, em sólidos cristalinos, é representada ao longo das direções dos vetores da rede \mathbf{a}_i , o que reforça a base do teorema de Bloch, satisfazendo quaisquer função de onda da rede (Gharekhanlou e Khorasani 2011). Matematicamente, podemos representar isso da forma

$$\mathbb{T}\psi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}_i}\psi_k(\vec{r}), \quad (2.4)$$

onde \mathbb{T} é o operador de translação ao longo do vetor de rede \mathbf{a}_i , e \vec{k} é o vetor de onda de Bloch.

A função de onda de TB proposta por Bloch, sendo uma combinação linear entre duas funções de onda, pode ser representada pela expressão

$$\psi(\vec{k}, \vec{r}) = C_A\Phi_A(\vec{k}, \vec{r}) + C_B\Phi_B(\vec{k}, \vec{r}), \quad (2.5)$$

em que as componentes C_A e C_B representam os dois átomos diferentes na célula unitária do grafeno, as quais são funções dependentes do vetor que localiza o ponto no espaço recíproco \vec{k} e

independentes do vetor que localiza o espaço real \vec{r} . Os termos $\Phi_{A,B}(\vec{k}, \vec{r})$ são funções de onda correspondentes a todos os átomos das subredes A e B (Silva 2018; Wong e Akinwande 2011).

Podemos utilizar as funções de Wannier para representar fenômenos nos quais a localização dos elétrons sejam atribuídas, identificando uma função de onda periódica na rede recíproca, sendo uma função do vetor de onda \vec{k} para o vetor posição \vec{r} fixo (Freitas 2022). Essa função de onda pode ser definida em vários modelos, porém a mais comum é uma combinação linear de orbitais atômicos (Gharekhanlou e Khorasani 2011). Assim, tomando a expansão em série de Fourier em ondas planas com vetores de onda na rede recíproca, tendo a função de onda $\Phi_j(\vec{k}, \vec{r})$ sendo definida como um somatório da função de onda atômica $\phi_j(\vec{r} - \vec{R})$, e adotando o estado estacionário ($j = 1, 2, \dots, n$), teremos:

$$\Phi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} - \vec{R}), \quad (2.6)$$

onde R_j é a posição do átomo, e N é o número de funções de onda atômicas na célula unitária, cuja fração onde está submetido seria o fator de normalização. Uma vez que tais funções, chamadas de funções de Wannier, tenham um somatório que se remete a todos os vetores da primeira zona de Brillouin. Essas funções de onda atômicas têm uma combinação linear que satisfaz ao teorema de Bloch (Freitas 2022; Gharekhanlou e Khorasani 2011), dado por:

$$\begin{aligned} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r} + \vec{a}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \phi_j(\vec{r} + \vec{a} - \vec{R}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \sum_{\vec{R} - \vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{a})} \phi_j[\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})] \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R} - \vec{a}} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{a})} \phi_j[\vec{r} - (\vec{R} - \vec{a})] \\ &= e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}} \Phi_j(\vec{k}, \vec{r}). \end{aligned} \quad (2.7)$$

No caso do sólido, temos que as autofunções como $\psi_j(\vec{k}, \vec{r})$, com $j = 1, 2, \dots, n$, são atribuídas sendo uma recombinação linear das funções de Bloch, que é escrito como

$$\psi_j(\vec{k}, \vec{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'}(\vec{k}) \phi_{j'}(\vec{k}, \vec{r}). \quad (2.8)$$

Os termos C_{ji} são coeficientes que devem ser determinados.

2.2.2 O hamiltoniano *tight-binding*

O método TB para moléculas pode ser utilizado para lidar com a sobreposição das funções de onda atômicas, onde essas funções de onda estão associadas a átomos bem localizados nos sítios j como base para construir o estado de partícula única $|\psi\rangle = \sum_j |j\rangle$ (Freitas 2022; Gomes e Moraes 2021). Agora, podemos considerar apenas orbitais π , uma vez que estes são os principais responsáveis pelas propriedades de transporte do grafeno. Logo, o hamiltoniano TB, escrito na base de 2 orbitais π locais, pode ser visto como:

$$H_{TB} = \sum_j \epsilon_j |j\rangle \langle j| + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} t_{ji} |j\rangle \langle i|, \quad (2.9)$$

onde ϵ_j é a energia que um elétron precisa para ocupar o sítio $|j\rangle$, t_{ji} é o parâmetro de *hopping*, ou energia mínima necessária para o elétron saltar de um sítio para outro, nesse caso para saltar do sítio $|j\rangle$ para o sítio $|i\rangle$.

Com isso, podemos definir os autovalores do sistema descrito pelo hamiltoniano H como

$$\begin{aligned} E_j(k) &= \frac{\langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\langle \psi_j | \psi_j \rangle} \\ &= \frac{\int \psi_j^*(\vec{k}, \vec{r}) H \psi_j(\vec{k}, \vec{r}) dr}{\int \psi_j^*(\vec{k}, \vec{r}) \psi_j(\vec{k}, \vec{r}) dr}. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Agora, vamos substituir a equação 2.8 na expressão acima, e obter

$$E_j(k) = \frac{\sum_{j,i=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle}{\sum_{j,i=1}^n C_{ij}^* C_{ij'} \langle \psi_j | \psi_j \rangle}, \quad (2.11)$$

onde os termos $H_{jj'}$ e $S_{jj'}$ são matrizes de transferência (*hopping*) e sobreposição (*overlap*), respectivamente, e são definidas por:

$$H_{jj'}(k) = \langle \psi_j | H | \psi_{j'} \rangle, \text{ onde}$$

$$H_{jj'}(k) = \begin{cases} \varepsilon_i, & \text{se } j = j', \\ -t, & \text{se } j \text{ e } j' \text{ são vizinhos,} \\ 0, & \text{caso contrário,} \end{cases} \quad (2.12)$$

e, $S_{jj'}(k) = \langle \psi_j | \psi_{j'} \rangle$, é:

$$S_{jj'}(k) = \begin{cases} 1, & \text{se } j = j', \\ s, & \text{se } j \text{ e } j' \text{ são vizinhos,} \\ 0, & \text{caso contrário.} \end{cases} \quad (2.13)$$

Portanto, a equação 2.11 se torna:

$$E_j(k) = \frac{\sum_{j,i=1}^n H_{jj'}(k) C_{ij}^* C_{ij'}}{\sum_{j,i=1}^n S_{jj'}(k) C_{ij}^* C_{ij'}}. \quad (2.14)$$

Para um valor fixo de k , o coeficiente $C_{jj'}^*$ é otimizado a fim de minimizar a energia E_j . Agora, podemos tomar a derivada parcial de $C_{jj'}^*$ mantendo $C_{jj'}$ constante, temos que o mínimo local da energia é:

$$\frac{\partial E_i(k)}{\partial C_{ij}^*(k)} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(k) C_{ij'}(k)}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(k) C_{ij}^*(k) C_{ij'}(k)} - \frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(k) C_{ij}^*(k) C_{ij'}(k)}{\left[\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(k) C_{ij}^*(k) C_{ij'}(k) \right]^2} \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(k) C_{ij'}(k) = 0. \quad (2.15)$$

Podemos reescrever essa expressão como

$$\frac{\partial E_i(k)}{\partial C_{ij}^*(k)} = \frac{\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(k)C_{ij'}(k)}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(k)C_{ij}^*(k)C_{ij'}(k)} - \left[\frac{\sum_{j,j'=1}^n H_{jj'}(k)C_{ij}^*(k)C_{ij'}(k)}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(k)C_{ij}^*(k)C_{ij'}(k)} \right] \frac{\sum_{j'=1}^n S_{jj'}(k)C_{ij'}(k)}{\sum_{j,j'=1}^n S_{jj'}(k)C_{ij}^*(k)C_{ij'}(k)} = 0. \quad (2.16)$$

Podemos facilmente simplificar tudo isso por:

$$\sum_{j'=1}^n H_{jj'}(k)C_{ij'}(k) - E_i(k) \sum_{j'=1}^n S_{jj'}(k)C_{ij'}(k) = 0. \quad (2.17)$$

Ao colocarmos na forma matricial, teremos

$$[H - E_i(k)S]C_i(k) = 0. \quad (2.18)$$

Onde, se a matriz $[H - E_i(k)S]$ tem uma inversa, o vetor $C_i(k)$ pode ser dado como nulo, o que nos leva a um resultado trivial, ou seja, não existe funcional de onda na estrutura. As autofunções só existiriam se a inversa não existisse, assim, para as soluções não triviais requer

$$\det[H - E_i(k)S] = 0, \quad (2.19)$$

essa equação é chamada de equação característica de grau n , onde existe soluções para todos os n , autovalores de E_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

2.3 Estrutura Eletrônica

Para o estudo da estrutura eletrônica um fator indispensável a se considerar é a curva de dispersão ou a estrutura de bandas do material, assim como a densidade de estados, oriundas dessa estrutura. Nelas, teremos a informação dos valores permitidos de energia para o sistema. A obtenção dessas curvas, em geral, pode ser feita por vários métodos, entre os quais os mais usados para o estudo das propriedades eletrônicas do grafeno, são modelo TB, qual já foi descrito,

e o método DFT (do inglês: *density functional theory*, ou teoria da densidade funcional). O DFT basicamente consiste de um método *ab-initio* (primeiros princípios), o qual possui uma capacidade de gerar resultados notavelmente precisos, e conseqüentemente mais desejáveis em comparação às demais aproximações (Nascimento 2012).

Pesquisas sobre a estrutura de bandas do grafeno são capazes de nos possibilitar amostras dos resultados de energias resultantes para todos os elétrons externos do carbono, os quais formam as ligações π e σ . Nos alótropos de carbono (exceto o diamante), podemos destacar os elétrons π , representados dentre os elétrons da camada de valência, tendo um papel importante para o transporte eletrônico, uma vez que nos fornecem informações consideráveis no estudo da estrutura eletrônica ou bandas de energia desses materiais (Saito et al. 1998).

2.3.1 Relação de Dispersão

Para obtermos os autovalores de energia E_i do elétron, resolvemos a equação secular 2.19. Porém, primeiramente, devemos considerar as equações 1.15 e 1.16. A célula unitária e os seus vetores $\tilde{\mathbf{a}}_i$ nos permite especificar as coordenadas dos átomos na célula e selecionar os n orbitais atômicos que são considerados no cálculo. Já os vetores da rede recíproca $\tilde{\mathbf{b}}_i$, nos permite identificar as direções de alta simetria na zona de Brillouin, e pontos \vec{k} ao longo dos eixos de alta simetria, os quais auxiliam-nos a representar graficamente a relação de dispersão (Freitas 2022).

Usando como base a equação 2.12 temos que $H_{ii} = H_{jj} = \varepsilon_{2p}$ representando a energia orbital do nível atômico $2p$. Para H_{ij} consideramos os orbitais atômicos dos átomos i e j , e dos três vizinhos mais próximos do átomo j em relação ao átomo i (H_{ij}), denotados por $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3$. Com isso, temos

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

Sendo $\vec{R}' = \vec{R} + \vec{R}_m$, onde $m = 1, 2, 3$, assim

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

onde a constante t é a representação do *hopping* e o termo $f(k)$ a função de soma dos fatores de fase, tendo \vec{R}_m com m variando de 1 a 3, de valores:

$$\vec{R}_1 = \left(0, \frac{a}{\sqrt{3}}\right), \quad \vec{R}_2 = \left(-\frac{a}{2}, -\frac{a}{2\sqrt{3}}\right) \text{ e } \vec{R}_3 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a}{2\sqrt{3}}\right). \quad (2.22)$$

Podemos representar $f(k)$ como

$$f(k) = e^{ik_y \frac{a}{2\sqrt{3}}} + 2e^{-ik_y \frac{a}{2\sqrt{3}}} \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right). \quad (2.23)$$

Agora, partindo das condições vistas na equação 2.13, $S_{ii} = S_{jj} = 1$ e $S_{ij} = S_{ij}^* = t \cdot f(k)$, e assumindo a normalização dos vetores de onda, podemos determinar a matriz de sobreposição da seguinte maneira:

$$H = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} & t \cdot f(k) \\ t \cdot f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{bmatrix}, \quad (2.24)$$

e

$$S = \begin{bmatrix} 1 & s \cdot f(k) \\ s \cdot f(k)^* & 1 \end{bmatrix}. \quad (2.25)$$

Resolvendo a equação secular para os autovalores $E_i(\vec{k})$ ($i = 1, \dots, n$), dada por

$$\det[H - ES] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{2p} - E & t \cdot f(k) - s \cdot f(k) \\ t \cdot f(k)^* - s \cdot f(k)^* & \varepsilon_{2p} - E \end{bmatrix} = 0, \quad (2.26)$$

vai resultar em autovalores da relação de dispersão de energia

$$E(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm t w(\vec{k})}{1 \pm s w(\vec{k})}, \quad (2.27)$$

onde os sinais positivos (+) do numerador e denominador se tornam a banda de energia da ligação π . Em contrapartida, de maneira semelhante, para os sinais negativos (−), se tornam a banda de energia da anti-ligação (Saito et al. 1998). Assim, a função $w(\vec{k})$ é, portanto

$$w(\vec{k}) = \sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}. \quad (2.28)$$

Já o termo $s = 0$ é normalmente utilizado para o caso de uma aproximação simples para a estrutura eletrônica de uma camada de grafeno (Freitas 2022), obtendo assim uma expressão mais explícita da relação de dispersão

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

Para uma única banda, sendo ela a mais relevante, é de praxe escolher

$$E(k_x, k_y) = \pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}. \quad (2.30)$$

Essa relação mesmo não sendo totalmente precisa, ainda é interessante para que possamos determinar propriedades físicas do grafeno mais específicas. Como por exemplo, nos fornecer uma aproximação da estrutura de bandas (Silva 2018). Se for o caso de cálculos mais complexos e precisos, pode-se utilizar o método *ab-initio*, conforme descrito no começo dessa seção (Wong e Akinwande 2011). Levando o termo S_{AB} a não nulo, obtém-se

$$E(k_x, k_y) = \frac{\pm t \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}}{1 \mp s \sqrt{1 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_x a}{2}\right) + 4\cos^2\left(\frac{k_x a}{2}\right)}}. \quad (2.31)$$

Podemos observar na figura 2.4 a representação tridimensional das curvas da dispersão para o grafeno, a parte positiva do eixo z representa a banda de condução (π^*), enquanto na negativa temos a banda de valência (π) (Nascimento 2012). É mostrado também o cone de Dirac que corresponde à região próxima ao ponto de alta simetria K .

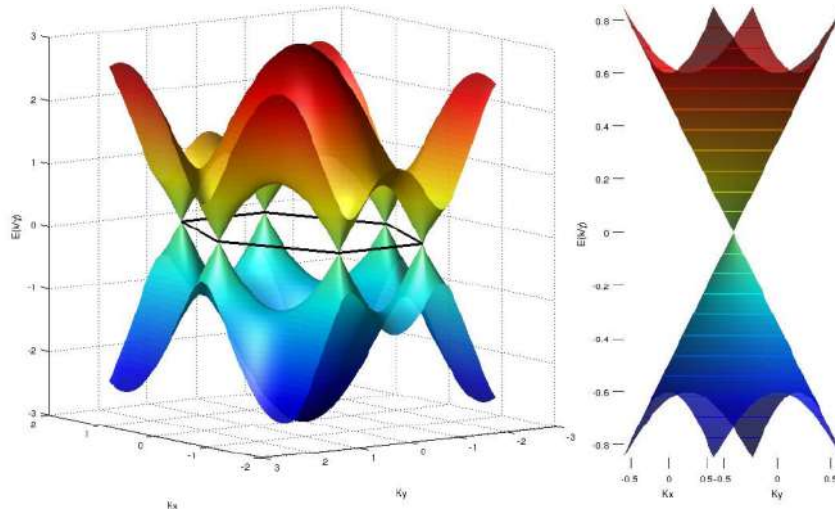


Figura 2.4: (a) Vista esquemática do modelo em 3D da relação de dispersão obtida na aproximação *tight-binding* para o grafeno. (b) Mostrado o Cone de Dirac, onde os picos se aproximam dos pontos K na ZB. Fonte: (Nascimento 2012)

2.3.2 Densidade de Estados

A densidade de estados (DOS) $\rho(E)$ dos elétrons nos diz a quantidade de estados quânticos na vizinhança de um determinado intervalo de energia E . O que nos possibilita informações bastante úteis quando se discute o transporte elétrico (Fuchs e Goerbig 2008). Ela pode ser obtida a partir do número total de estados abaixo da energia E

$$N^{\lambda=+} = g \sum_{k/(E_k^+ \leq E)} = A \int_0^E dE' \rho(E'), \quad (2.32)$$

onde escolhemos a banda eletrônica π^* ao derivarmos parcialmente em relação à energia

$$\rho(E) = \frac{1}{A} \frac{\partial N^+}{\partial E}, \quad (2.33)$$

em termos da superfície total A^1 . A constante g é dada pela degenerescência devido aos graus de liberdade internos, onde, para o caso do grafeno é dada pelo vale duplo e o spin do elétron ($g = 4$) (Fuchs e Goerbig 2008). O cálculo da densidade de estados pode ser obtido através das proximidades dos pontos de Dirac, devido à isotropia da dispersão de energia:

¹ Onde a densidade de estados definida desta maneira se remete a densidade de estados por unidade de superfície, ou unidade de volume tridimensional (Fuchs e Goerbig 2008)

$$\sum_{k/(E_k^+ \leq E)} \simeq \frac{Ag}{2\pi} \int_0^{q(E)} dq q. \quad (2.34)$$

Em um modelo mais refinado, deve-se levar em conta mais um número quântico, helicidade. A helicidade, normalmente, é representada como a projeção do momento ao longo da direção do spin. Para o caso de nosso interesse, o spin das excitações não aparece, uma vez que trabalhamos na ausência de campo magnético e a interação spin-órbita para o grafeno é muito pequena (Andrade 2020).

Considerando que $g = 4$ e que a dispersão é linear a baixas energias ($E(q) = \alpha |q|$), como visto na figura 2.4(b), podemos normalmente calcular a densidade de estados no limite de baixas energias. A densidade de estados por unidade de área é

$$\begin{aligned} \rho(E) &= \frac{4}{L^2} \sum_q \delta(E - E(q)) \\ &= \frac{4}{L^2} \cdot \frac{L^2}{(2\pi)^2} \int dq_x dq_y \delta(E - \alpha |q|) \\ &= \frac{1}{\pi^2} \cdot 2\pi \int dq d\delta(E - \alpha q) \\ &= \frac{2}{\pi} \cdot \frac{1}{\alpha^2} \int dy y \delta(E - y), \end{aligned} \quad (2.35)$$

onde $y = \alpha q$, e $\alpha = \hbar v_F$. Com isso, a densidade $\rho(E)$ é

$$\rho(E) = \frac{2 |E|}{\pi \hbar^2 v_F^2}. \quad (2.36)$$

Ou seja, a densidade de estados, desaparece linearmente com energia zero nos pontos de Dirac. Consequência do qual se remete à linearidade da dispersão de energia nas proximidades dos pontos de Dirac (Fuchs e Goerbig 2008).

2.3.3 Estrutura eletrônica das nanofitas de grafeno

Sabemos que através da rede de grafeno podem ser construídos materiais tais como nanotubos de carbono, nanofitas e fulereno. De acordo com esses materiais, a estrutura eletrônica presente é diferente da estrutura de um grafeno bidimensional, o que possibilita a exploração de novos efeitos, uma vez que sua geometria é alterada ou deformada (Guassi 2010). Avanços na área da spintrônica, por exemplo, têm ganhado cada vez mais força através do estudo dessas

propriedades, com intuito de novos dispositivos eletrônicos.

Então, as nanofitas de carbono são, basicamente, tiras de grafeno, com largura de somente algumas fileiras atômicas. Podendo se diferenciar no formato da borda, conforme figura 2.5, que mostra duas nanofitas: a da esquerda é chamada de fronteira *armchair*; a da direita é formato *zigzag*, nesta pesquisa é feito uso desse último tipo de fita.

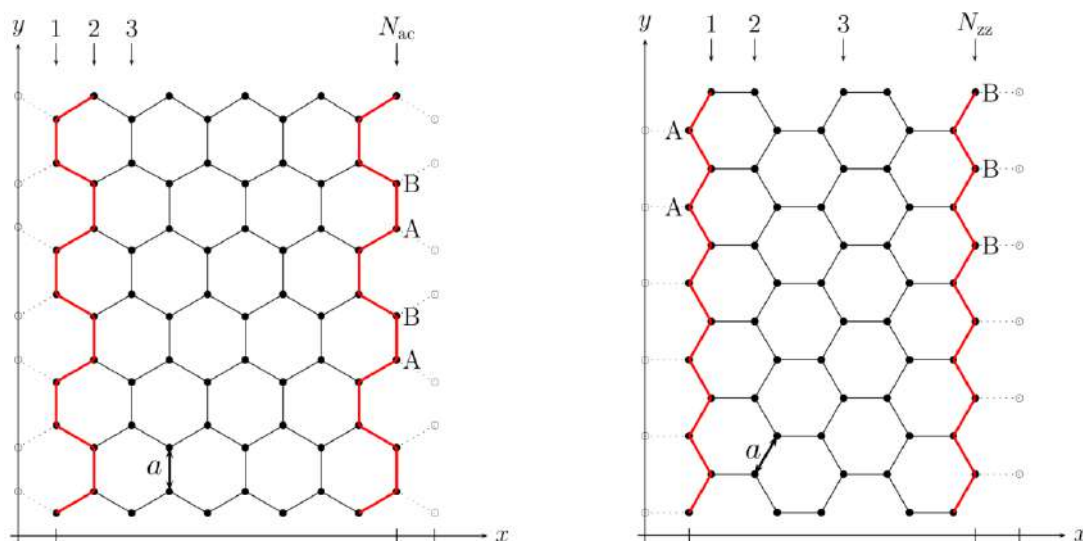


Figura 2.5: Estrutura da rede das nanofitas de carbono, com fronteira *armchair* na esquerda e *zigzag* à direita. Fonte: (Guassi 2010)

Essas fitas possuem características próprias e únicas, o que resulta em estados eletrônicos confinados de real interesse. A fronteira *armchair*, por exemplo, é análoga ao modelo do grafeno, onde possui a mesma rede hexagonal para os sites A e B. Enquanto a fronteira *zigzag* se remete apenas aos átomos do sitio A, que se encontrarem em um lado da extremidade da fita, e do outro lado tem-se somente átomos do sitio B (Guassi 2010).

2.4 Função de Green

As funções de Green podem ser utilizadas para encontrar soluções de equações diferenciais lineares em determinados ramos da física, tais como eletrostática, eletrodinâmica, condução térmica, propagação de ondas, teoria quântica de campos, entre outros (Prado 2017). Para fins deste trabalho, ressaltaremos a relevância da dependência do formalismo da Função de Green na perspectiva quântica, onde abordaremos a função de Green fora do equilíbrio e para a equação de Schrödinger.

2.4.1 Função de Green Fora do Equilíbrio

O Formalismo Função de Green Fora do Equilíbrio; do inglês: Non-Equilibrium Green's Function Formalism (NEGF), é um recurso utilizado para fins de análise de diversos nano-contatos e suas propriedades de transporte. Onde, a condição de “não-equilíbrio” dessa função é dada para quando o funcionamento do dispositivo em questão, envolve dois distintos níveis de Fermi (Santos 2014). Esse método foi desenvolvido por Kadanoff e Baym e Keldysh no início da década de 60. Devido à consequência da excitação em qualquer ponto, essa função pode nos fornecer a resposta em um determinado ponto dentro ou fora do condutor. É o que ocorre na nanoestrutura a ser estudada, visto para o caso da matriz-S na interação do contato devido à excitação em outro contato (Datta 1997; Cuevas e Scheer 2010; Freitas 2022).

No caso dos condutores, existe uma relação entre a função de transmissão e a matriz de espalhamento, que já foi apresentada como matriz-S (2.37). Na figura 2.5, temos a representação de um sistema hipotético composto por uma fonte (vermelha), um condutor (cinza) e dreno (azul). Nas amplitudes de entrada nos diferentes contatos (leads), descreve-se o que a função de transmissão aplica sobre o fluxo de corrente através de um condutor (Freitas 2022).



Figura 2.6: Modos nas derivações (contatos = fonte e dreno) de um condutor coerente e suas amplitudes de transmissões, representadas por $a_{1,2,3}$ e $b_{1,2,3}$, aproximando-se e se afastando do condutor, respectivamente. Fonte: (Freitas 2022)

Podemos representar matricialmente os coeficientes correspondentemente ao sistema da figura 2.6 da seguinte maneira:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}. \quad (2.37)$$

Já os coeficientes da matriz-S são calculados de acordo com a equação de Schrödinger (Datta 1997),

com isso

$$\left[E_s \frac{(i\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m} + U(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (2.38)$$

$$[S]\{a\} = \{b\}, \quad (2.39)$$

onde, \vec{A} é o potencial vetor e $U(\vec{r})$ é a energia potencial dentro do condutor. A equação 2.39 se remete a matriz-S, que deve ser unitária, para garantir a conservação de corrente.

A função de Green se torna necessária quando incluímos os efeitos das interações: elétron – elétron ou elétron – fônon, as quais dão origem às excitações dentro do condutor e, uma vez que a matriz-S fornece a resposta devido às excitações dos contatos, podemos relacioná-las de tal forma que, $R = GS$ sendo R a resposta e G a função de Green (Freitas 2022). Com um problema do tipo $[E - H_{op}]\psi = S$, a função de Green correspondente fica na forma

$$G = [E - H_{op}]^{-1}, \quad (2.40)$$

$$\text{onde, } H_{op} = \frac{(i\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m} + U(\vec{r}), \quad (2.41)$$

o termo H_{op} das equação 2.38 e 2.41 se trata do operador hamiltoniano. Assim,

$$G = \left[E - \frac{(i\hbar\nabla + e\vec{A})^2}{2m} + U(\vec{r}) \right]^{-1}. \quad (2.42)$$

A função de onda que descreve um sistema de N partículas não interagentes é dada por uma combinação linear de produtos de funções de onda de uma determinada partícula, a qual obedece às regras de comutação da estatística de Fermi-Dirac, determinada por seus spins, seguindo o princípio da exclusão de Pauli, onde se tem a existência de um nível de Fermi (E_F) (Freitas 2022).

Supomos que um monossistema seja conectado a uma fonte (S) que tenha um reservatório de drenagem (D) em equilíbrio, representados pela distribuição de Fermi $f_{S/D} \equiv f(E - \mu_{S/D})$, onde $\mu_{S/D}$ é o potencial químico. Para estudarmos o transporte eletrônico deste nanossistema, consideramos que a fonte/dreno são dados pelos hamiltonianos $H_{S/D}$ (Stegmann 2014; Bell 2015), onde:

$$(E - H_S + i\nu) |\phi_S\rangle = |Q_S\rangle \quad (2.43)$$

$$(E - H_D + i\nu) |\phi_D\rangle = |Q_D\rangle, \quad (2.44)$$

onde E é a energia das excitações das fontes externas, sendo ela uma variável independente. $|\phi_{S/D}\rangle$ corresponde à extração de elétrons do contato, enquanto $|Q_{S/D}\rangle$ seria a reinjeção de elétrons dessas fontes externas.

Nesse nanossistema têm-se reservatórios que o conectam, através de matrizes de acoplamento (τ_S e τ_D), onde S e D representam a fonte e o dreno, respectivamente. O que ocorre nesses reservatórios quando os estados transbordam, faz com que os estados no nanossistema se excitem, e conseqüentemente os estados $\chi_{S/D}$ nos reservatórios (Freitas 2022), o que nos leva à seguinte equação de Schrödinger:

$$\begin{pmatrix} (E - H_S + i\nu) & -\tau_S^+ & 0 \\ -\tau_S & E - H_{op} & -\tau_D \\ 0 & -\tau_D^+ & (E - H_D + i\nu) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \phi_S + \chi_S \\ \psi \\ \phi_D + \chi_D \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_S \\ 0 \\ Q_D \end{pmatrix}. \quad (2.45)$$

Sendo

$$|\chi_S\rangle = G_S \tau_S^+ |\psi\rangle \quad (2.46)$$

$$|\chi_D\rangle = G_D \tau_D^+ |\psi\rangle, \quad (2.47)$$

teremos que as funções de Green dos reservatórios são dadas por:

$$G_S \equiv [E + i\nu - H_S]^{-1}, \quad (2.48)$$

$$G_D \equiv [E + i\nu - H_D]^{-1}. \quad (2.49)$$

Retomando a equação 2.45, para a segunda expressão obtida, podemos definir a parte do

nanossistema da função do Green (Stegmann 2014),

$$(E - H - \Sigma_S - \Sigma_D) | \psi \rangle = | Q \rangle. \quad (2.50)$$

Em termos das auto-energias, temos

$$\Sigma_S \equiv \tau_S G_S \tau_S^+ \quad (2.51)$$

$$\Sigma_D \equiv \tau_D G_D \tau_D^+ \quad (2.52)$$

e a excitação total do nanossistema é

$$| Q \rangle \equiv \tau_S | \phi_S \rangle + \tau | \phi_D \rangle. \quad (2.53)$$

Com isso, podemos definir a função de Green do nanossistema acoplado

$$G \equiv (E - H - \Sigma_S - \Sigma_D)^{-1}, \quad (2.54)$$

sendo E a energia de partícula única dos elétrons injetados, H o Hamiltoniano *tight-binding* e $\Sigma_{S,D}$ representa as auto-energias que descrevem o efeito dos contatos ligados a uma fonte S e a um reservatório de drenagem D (Freitas 2022). A parte imaginária da auto-energia, que é inversamente proporcional ao tempo de vida dos estados no nanossistema, é também a causa de alargamento de energia (Stegmann 2014), fazendo a redistribuição da função espectral. Essas partes imaginárias são dadas pelas matrizes de alargamento Γ_1 e Γ_2 (Santos 2014), que podem ser diferentes para cada contato

$$\Gamma_1 \equiv i(\Sigma_1 - \Sigma_1^+) \quad (2.55)$$

$$\Gamma_2 \equiv i(\Sigma_2 - \Sigma_2^+). \quad (2.56)$$

Se obtém a função espectral do nanossistema. Assim

$$A \equiv i(G - G^+) = G(\Gamma_S + \Gamma_D)G^+ \quad (2.57)$$

acaba nos fornecendo a densidade de estados nos reservatórios. Se tomarmos as funções G e G^+

da equação 2.54, temos

$$A = A_1 + A_2. \quad (2.58)$$

onde $A_{1/2} \equiv GT_{S/D}G^+$ representa a densidade de estados para elétrons de S/D .

A matriz do hamiltoniano TB, ao tratarmos o sistema como sendo semi-infinito, tende a corresponder à uma matriz também semi-infinita, com a diferença que a sua diagonalização não é a mesma dada por uma matriz infinita ($|k\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} \sin(kj) |j\rangle$). Ao lidarmos com uma aproximação dos primeiros vizinhos, devemos considerar o uso de um artifício para obter a função de Green na superfície de contato, dada pela interação entre o dispositivo e os reservatórios, que é diferente de zero apenas se for de átomos mais próximos (Freitas 2022). Com isso, se tem para a função de Green da superfície:

$$G_{ij}(E) = \frac{2}{M+1} \sum_{j=1}^M \sin\left(\frac{\pi ik}{M+1}\right) \sin\left(\frac{\pi jk}{M+1}\right) G'_{kk}, \quad (2.59)$$

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

$$G'_{kk}(E) = \begin{cases} x_k + \sqrt{x^2 - 1}, & \text{para } x_k \leq -1, \\ x_k - i\sqrt{1 - x^2}, & \text{para } |x_k| < 1, \\ x_k - \sqrt{x^2 - 1}, & \text{para } x_k \geq 1, \end{cases} \quad (2.60)$$

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

2.4.2 Função de Green para a equação de Schrödinger

Sabemos que a equação de Schrödinger dependente do tempo é escrita como uma equação diferencial parcial homogênea da seguinte maneira:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = H\Psi(r, t). \quad (2.61)$$

Essa expressão pode ser representada para que possamos trabalhar com uma fonte não-homogênea, onde o lado direito seja dependente de $\Psi(r, t)$:

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right] \Psi(r, t) = V(r, t)\Psi(r, t). \quad (2.62)$$

Convenientemente, se quiséssemos calcular $\Psi(r,t)$, teríamos que construir uma solução recursiva ou um processo iterativo. Porém, ao invés de resolver a equação de Schrödinger, isso pode ser resolvido ao considerarmos utilizar a função de Green, uma vez que a mesma serve como solução do problema não-homogêneo (Prado 2017). A partir da teoria da função de Green $G(x,x')$ podemos definir uma equação para $\Psi(r,t)$

$$\Psi(r,t) = \int G(r,t; r',t')\Psi(r',t')d^3r', \quad (2.63)$$

onde $G(r,t; r',t')$ vai ser uma função do tipo delta.

A função de Green da equação de Schrödinger é também um propagador². Para hamiltonianos independentes do tempo, podemos escrever a evolução da função de onda usando um operador de evolução temporal

$$G(r,t; r',t') = -i\theta(t-t')\langle r | e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')} | r' \rangle, \quad (2.64)$$

onde a função Heaviside, ou degrau $i\theta(t-t')$ é dada por

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & \text{para } t > 0, \\ 0, & \text{para } t < 0. \end{cases} \quad (2.65)$$

Para o cálculo do propagador em uma base diferente, vamos supor que esteja em um estado $|\phi_{n'}\rangle$ e um tempo t' , portanto, o propagador no estado $|\phi_n\rangle$ é:

$$G(n,t; n',t') = -i\theta(t-t')\langle \phi_n | e^{-\frac{i}{\hbar}H(t-t')} | \phi_{n'} \rangle. \quad (2.66)$$

Basicamente, a função de Green está relacionada com uma mudança de base, da seguinte maneira:

$$G(r,t; r',t') = -i\theta(t-t')\langle r | \phi_n \rangle G(n,t; n',t') \langle \phi_{n'} | r' \rangle, \quad (2.67)$$

Supondo que a base de estados seja $|\phi_n\rangle$ como os auto-estados do hamiltoniano, portanto a

²Em teoria de campos a função de Green é frequentemente denominada “propagador” ou função de correlação de dois pontos, já que ela se relaciona à probabilidade de se medir um campo em uma certa posição e tempo, dado que a fonte estava localizada em outra posição e instante de tempo (Prado 2017)

função de Green se torna

$$G(r, t; r', t') = \sum_n \langle r | \phi_n \rangle \langle \phi_n | r' \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} E_n (t-t')}. \quad (2.68)$$

As funções de Green foram introduzidas como propagadores na teoria quântica de campos por Feynman. Ele inseriu um novo propagador de campo quântico onde foi considerado a propagação de partículas e antipartículas virtuais. Essa propagação descreve um movimento linear para frente e para trás no espaço-tempo, ao qual foi imposto o símbolo de ordenamento temporal de Wick (T) de 1950, que garante a causalidade do ordenamento temporal (Prado 2017). Esse propagador proposto por Feynman pode ser definido como

$$\begin{aligned} G(r, t; r', t') &= \langle T[\Psi(r, t)\Psi^\dagger(r', t')] \rangle \\ &= \theta(t - t') \langle \Psi(r, t)\Psi^\dagger(r', t') \rangle - \theta(t' - t) \langle \Psi^\dagger(r', t')\Psi(r, t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.69)$$

É possível ainda obter a densidade local de estados desse sistema. Como vimos na seção anterior, a densidade de estados de um sistema é capaz de descrever o número de estados por intervalo de energia, em cada nível de energia disponível. Portanto, ao considerarmos os auto-estados de H , essa densidade local de estados é descrita por

$$\rho(r, \omega) = \sum_n |r | \phi_n \rangle|^2 |\delta(\omega - \epsilon_n)|. \quad (2.70)$$

É notório que a parte imaginária dessa função de Green, vista na expressão 2.70, nos fornece justamente a densidade local de estados (Cuevas e Scheer 2010). Se faz uma definição da função de Green, ao levarmos em consideração a escrita em uma outra linguagem, a de segunda quantização (Prado 2017).

2.5 Transporte Eletrônico

Os estudos sobre propriedades de transporte eletrônico têm ganhado cada vez mais destaque na comunidade científica, com investigações mais intensas nas últimas décadas (Paulsson e Brandbyge 2007). Quando se investiga nanoestruturas, não podemos considerar apenas os métodos da teoria clássica, uma vez que suas propriedades mudam consideravelmente, portanto é necessário pensar nos efeitos quânticos apresentados, fenômeno que não é visualizado

em ordem de grandeza maior. Um dos modelos mais empregado atualmente é o formalismo de *Landauer*³, entretanto quando estamos tratando de sistemas com estruturas do tipo nanofita de grafeno, suas equações não são tão convencionais (Nascimento 2012). Então, para tal, é necessário que haja outras abordagens para se estudar o transporte eletrônico.

Uma das abordagens a se utilizar no transporte eletrônico é o modelo TB. No final da década de 1980, Sautete e Joachim utilizaram o modelo de TB para estudar as correntes, com esse método foram capazes de calcular a corrente e a condutância de junções de molécula única (Sautet e Joachim 1988). Já na década de 1990, Datta e colaboradores utilizaram a mesma abordagem TB (Datta 1997), e foram capazes de descrever propriedades da corrente e tensão para diferentes moléculas orgânicas, estabelecendo uma comparação aguçada com os experimentos (Cuevas e Scheer 2010).

Um tipo de abordagem teórica que vem ganhando popularidade no que se remete aos cálculos das propriedades de transporte é o formalismo da função de Green fora do equilíbrio (NEGF), o qual abordamos com detalhe na seção 2.4, normalmente usado em combinação com o tight-binding. Esse tipo de método facilita no cálculo da matriz de Green de uma partícula, bem como inclui o acoplamento dos eletrodos e introduz as auto-energias. Então, podemos dizer que a função do Green é, uma peça fundamental no estudo de transporte, uma vez que facilita os cálculos, já que os estados de espalhamento normalmente não são considerados (Paulsson e Brandbyge 2007; Datta 1997).

Considere um sistema que tenha contatos acoplados nas extremidades do dispositivo (nanoestrutura), como representado na figura 2.7. No caso de modelar o sistema, é necessário uma função de incidência (*inscattering*) de modo que $\sum^i n = \Gamma_S f_S + \Gamma_D f_D$ e de uma função de alargamento $\Gamma_{S,D} = i(\Sigma_{S,D} - \Sigma_{S,D}^\dagger)$ (Gomes e Moraes 2021).

³O formalismo de Landauer é visto como sendo um método para calcular a corrente elétrica através de uma amostra, partindo de suas probabilidades de transmissão (Penha 2012).

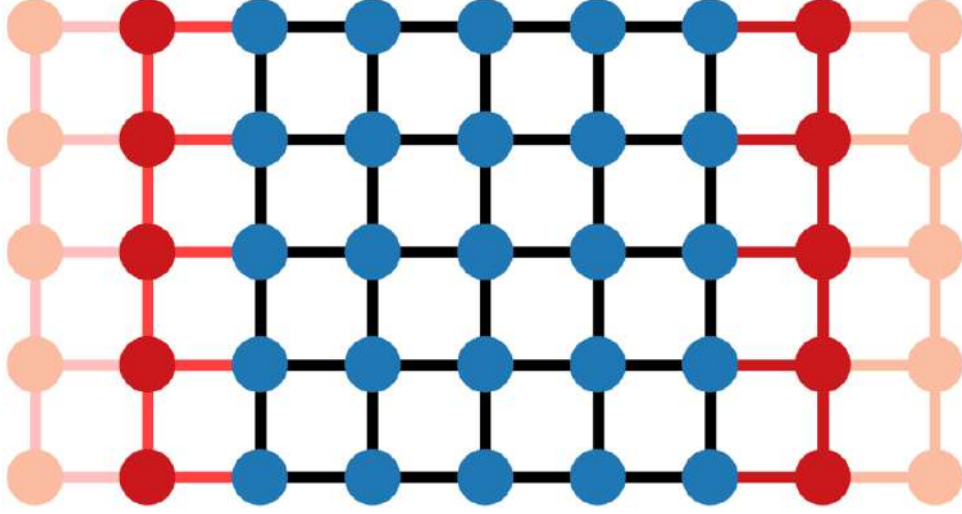


Figura 2.7: O sistema genérico de contatos que une a esquerda (L) e direita (R) de uma região intermédia, o dispositivo (D). Fonte: (Freitas 2022)

Os termos f_S/f_D são as distribuições de Fermi de cada reservatório, dadas por:

$$f_{S/D} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - \mu_{S/D}}{k_B T}\right)}, \quad (2.71)$$

onde $\mu_{S/D}$ é o potencial químico dos reservatórios. Para sabermos a transmissão entre a fonte e um dos contatos na margem direita, temos:

$$T_{S/D} = \text{Tr} \text{Im} \left(\sum_S G \text{Im} \left(\sum_D G^\dagger \right) \right) \quad (2.72)$$

$$T_{S/D} \equiv \text{Tr}(\Gamma_S G \Gamma_D G^\dagger). \quad (2.73)$$

A expressão 2.73 respeita a relação de Fisher-Lee⁴ apenas para $S \neq D$. A probabilidade de transmissão pode ser obtida ao tomarmos o módulo quadrado da magnitude dos elementos da matriz-S, ou seja, $T_{j \leftarrow i} = |S_{j \leftarrow i}|^2$. A transmissão acaba gerando uma corrente de elétrons, que por sua vez, origina-se de um determinado contato P tendo energia E , fluindo de um átomo i para o átomo vizinho mais próximo j (Stegmann e Szpak 2016), tal que é dada por

$$I_{ij}^{op} = \frac{ie}{h} [t_{ij} G_{ji}^n - t_{ji} G_{ij}^n] = \frac{2e}{h} \text{Im}[t_{ij}^* G_{ij}^n], \quad (2.74)$$

⁴A condutância dc Γ de um sistema finito com desordem estática está relacionada à sua matriz de transmissão t por uma determinada relação simples de Γ . Relação a qual é derivada da fórmula de Kubo e é válida para qualquer número de canais de espalhamento com ou sem simetria de reversão no tempo (Fisher e Lee 1981).

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

$$G_{ij}^{in} = GIm\left(\sum_S^{in}\right)G^\dagger. \quad (2.75)$$

A corrente líquida, ou transmissão total por assim dizer, é produto da soma da corrente I_{ij}^{op} para todos os estados de dispersão ortogonais e normalizados de energia, sendo sua origem no reservatório de entrada na energia específica (Paulsson e Brandbyge 2007; Bell 2015). Isto corresponde à fórmula de Landauer

$$I(E) \equiv Tr(I^{op}) = \frac{e}{h} Tr\left(\sum^{in} A - \Gamma G^n\right) \quad (2.76)$$

$$I_D(E) = \frac{e}{h} Tr\left(\sum_D^{in} A - \Gamma G_D^n\right). \quad (2.77)$$

Finalmente, para um sistema semi-finito com desordem estática, a condutância C pode ser escrita pela relação

$$C = \frac{e^2}{2\pi\hbar} Tr(t^\dagger t), \quad (2.78)$$

onde o termo t é a matriz de transmissão dos dois reservatórios, da esquerda ou da direita.

2.6 π -orbital axis vector - POAV (vetor axial do orbital π)

Um dos métodos que fazemos uso nesta pesquisa é o modelo de re-hibridização dos orbitais π como π -orbital axis vector analysis (POAV) como a variação do *hopping* em função da variação das ligações (Haddon e Scott 1986; Neto et al. 2009). Em seus trabalhos publicados, Haddon juntamente com Brus, Raghavachari e Scott, introduziram a teoria do POAV com intuito de estudar fulerenos e o processo de re-hibridização em um conjugado não-planar de moléculas. A proposta de Haddon era que 3 ligações σ formariam ângulos menores que 120° que fossem iguais entre si, e como consequência os elétrons se reagrupariam em formato de pirâmide (Freitas 2022).

Seguindo essa teoria, o vetor axial do orbital π cuja definição é ser formado entre três ângulos iguais com as três ligações σ no átomo central, sendo eles $\theta_{\sigma\pi}$, com coordenação três

(BAI et al. 2013), conforme a figura 2.8 mostra.

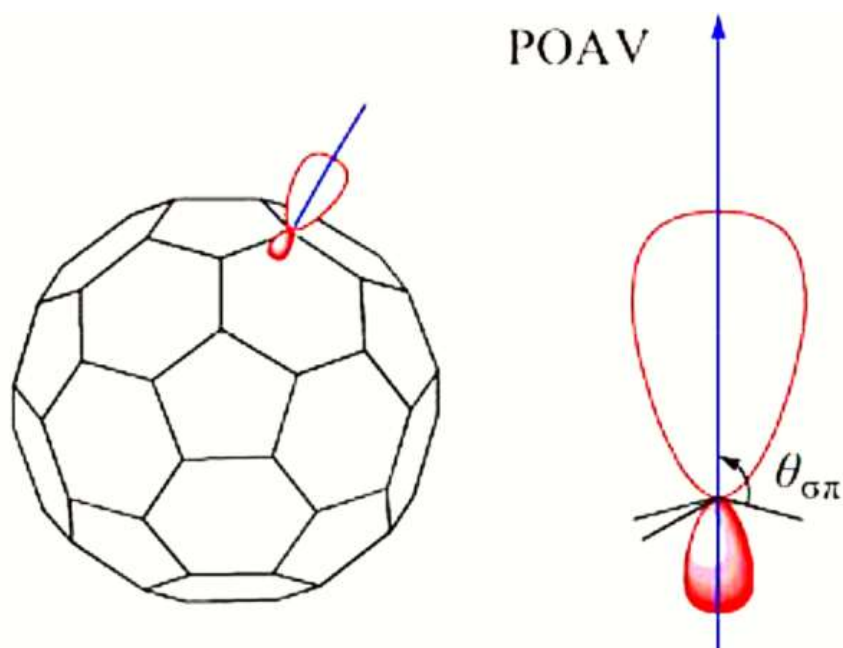


Figura 2.8: POAV. Fonte: (BAI et al. 2013)

Basicamente, a análise POAV é proposta para nos fornecer uma descrição mais realista da ligação π em sistemas conjugados não planares, assim como a maneira que o sistema σ é re-hibridizado e ajustado facilitando a manutenção de sobreposição do orbital- π (Haddon 1986). Se considerarmos a hibridização trigonal intermediária entre sp^2 e sp^3 , onde adotaremos s^m e p^n , sendo n e m números reais, os orbitais híbridos do carbono que podem ser representados por:

$$|\chi_1\rangle = A |s\rangle + B |p_z\rangle, \quad (2.79)$$

$$|\chi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(B |s\rangle - A |p_z\rangle + \sqrt{2} |p_x\rangle), \quad (2.80)$$

$$|\chi_3\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(B |s\rangle - A |p_z\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_x\rangle - \sqrt{\frac{3}{2}} |p_y\rangle \right), \quad (2.81)$$

$$|\chi_4\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(B |s\rangle - A |p_z\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}} |p_x\rangle + \sqrt{\frac{3}{2}} |p_y\rangle \right), \quad (2.82)$$

onde $A = \sqrt{2} \tan(\theta)$ e $B = \sqrt{1 - A^2}$. Para as hibridizações dos orbitais π e σ (s^m e sp^n), são dadas por:

$$m = \frac{A^2}{B^2}, \quad (2.83)$$

$$n = 3m + 2. \quad (2.84)$$

Tais orbitais são representados na figura 2.9.

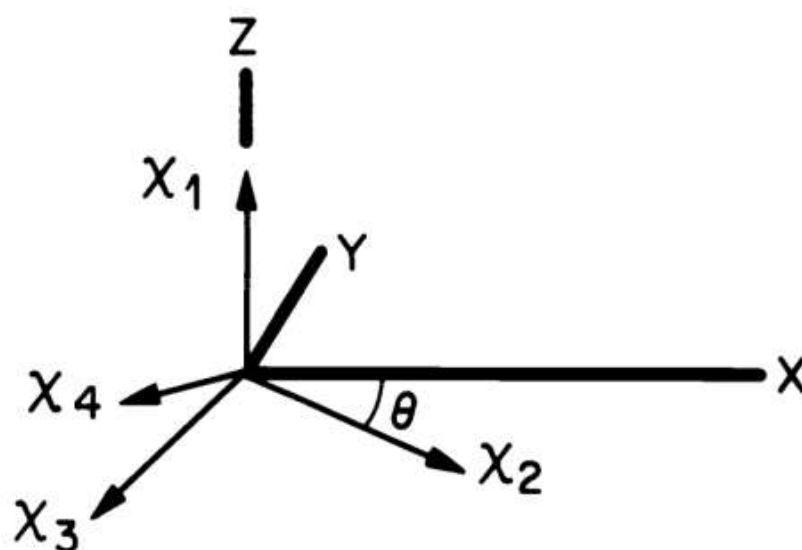


Figura 2.9: Representação dos orbitais híbridos $|\chi_i\rangle$ para hibridização intermediária entre sp^2 e sp^3 . Sendo $|\chi_i\rangle$ colinear ao vetor axial do orbital π de modo que faz uma inclinação igual para os ângulos ($|\chi_2\rangle, |\chi_3\rangle, |\chi_4\rangle$), se situando ao longo do eixo Z. Fonte: (Haddon e Scott 1986)

O vetor axial do orbital π é obtido diretamente da construção na figura 2.9, porém também podemos visualizar a construção de um vetor POAV que faz ângulos iguais a três vetores arbitrários originário de um mesmo ponto, observando primeiramente que são necessários quatro pontos para definir uma esfera, como apresentada na figura 2.10.

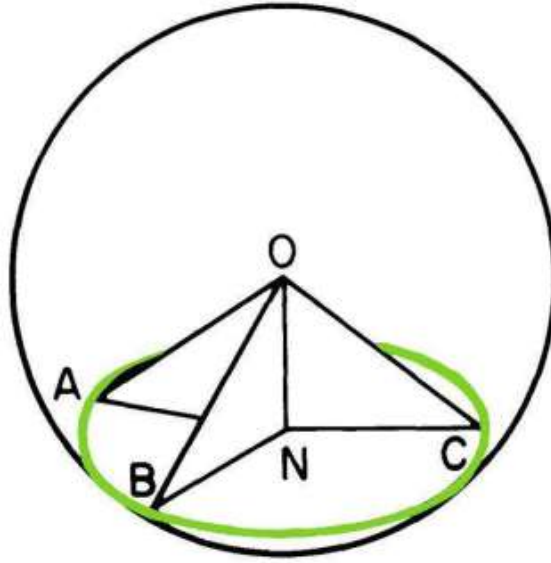


Figura 2.10: Representação da construção do POAV, onde o átomo está localizado no centro O da esfera de raio arbitrário tendo interseção das ligações com a superfície da esfera (A, B e C). O vetor que é normal ao plano ABC e passa pelo centro do círculo (N) também intercepta o centro da esfera O, esse vetor é o eixo de um cone reto com vértice O e base ABC Fonte: (Haddon e Scott 1986).

Considerando um sistema não-planar, devem ser levados em conta os ângulos que são formados pelos orbitais σ apresentando também comprimentos arbitrários, esse tipo de análise é excepcionalmente útil quando estivermos tratando de um sistema curvo do grafeno (Freitas 2022), qual veremos na seção 2.7. Os orbitais descritos nesse sistema são dados por

$$|h_1\rangle = N_1(|s\rangle + \lambda_1 |p_1\rangle), \quad (2.85)$$

$$|h_2\rangle = N_2(|s\rangle + \lambda_2 |p_2\rangle), \quad (2.86)$$

$$|h_3\rangle = N_3(|s\rangle + \lambda_3 |p_3\rangle), \quad (2.87)$$

$$|h_\pi\rangle = N_\pi(|s\rangle + \lambda_\pi |p_\pi\rangle), \quad (2.88)$$

onde $|h_1\rangle$, $|h_2\rangle$ e $|h_3\rangle$ são as representações dos orbitais híbridos (σ); já $|p_1\rangle$, $|p_2\rangle$ e $|p_3\rangle$ representam os estados p ao longo dos três eixos nos átomos adjacentes; por fim, a equação nos mostra a hibridização em λ_π sendo ($|p_\pi\rangle$) a direção do orbital π (Haddon 1986).

As hibridizações são obtidas através de informações do orbital p presente nos orbitais σ

(sp^n), já o orbital s as informações presente no orbital $-\pi$ ($s^m p$) são expressas por:

$$m = \frac{1}{\lambda_\pi^2}, \quad (2.89)$$

$$n = \lambda_\sigma^2, \quad (2.90)$$

tendo $\sigma = 1, 2, 3$, onde o conjunto ($|h_1\rangle, |h_2\rangle, |h_3\rangle, |h_\pi\rangle$) é normalizado para sp^3 .

Utilizamos as relações de ortogonalidade entre os híbridos, na forma de $1 + \lambda_i \lambda_j \cos(\theta_{i,j}) = 0$, onde $(\theta_{i,j})$ representa os ângulos entre os eixos orbitais híbridos. A partir disso, se obtém outras seis equações com seis variáveis, localizadas em: orbitais σ (θ_{12} , θ_{23} e θ_{31}); entre orbitais σ e π ($\theta_{1\pi}$, $\theta_{2\pi}$ e $\theta_{3\pi}$).

Agora, se considerarmos as relações ortogonalidade dos orbitais σ , temos:

$$1 + \lambda_1 \lambda_2 \cos(\theta_{1,2}) = 0, \quad (2.91)$$

$$1 + \lambda_2 \lambda_3 \cos(\theta_{2,3}) = 0, \quad (2.92)$$

$$1 + \lambda_3 \lambda_1 \cos(\theta_{3,1}) = 0. \quad (2.93)$$

Com essas expressões é possível determinar de forma consistente e individualmente as hibridizações do orbital

$$n_1 = h_1^2 = -\frac{\cos(\theta_{2,3})}{\cos(\theta_{1,2})\cos(\theta_{3,1})}, \quad (2.94)$$

$$n_2 = h_2^2 = -\frac{\cos(\theta_{3,1})}{\cos(\theta_{1,2})\cos(\theta_{2,3})}, \quad (2.95)$$

$$n_3 = h_3^2 = -\frac{\cos(\theta_{1,2})}{\cos(\theta_{2,3})\cos(\theta_{3,1})}. \quad (2.96)$$

Se fizermos $S(\lambda_\sigma) = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{1+\lambda_i^2}$, e igualando a 1, podemos utilizar a normalização das informações do orbital- s nos quatro híbridos, para obtermos a hibridização ($s^m p$) do orbital- π , se organizarmos teremos:

$$\lambda_\pi^2 = \frac{S(\lambda_\sigma)}{1 - S(\lambda_\sigma)}. \quad (2.97)$$

e

$$m = \frac{1}{\lambda_\pi^2} = S(\lambda_\sigma)^{-1} - 1. \quad (2.98)$$

Se $x_i\vec{i} + y_i\vec{j} + z_i\vec{k}$ são vetores unitários ao longo de p_i com $(i = 1, 2, 3)$, é possível escrevermos um conjunto homogêneo de equações, de tal modo que as soluções do POAV ao longo do orbital p_π é dada pelas componentes (x_π, y_π, z_π) (Freitas 2022). Com isso, temos:

$$[x_3\cos(\theta_{12})x_2\cos(\theta_{31})]x_\pi + [y_3\cos(\theta_{12})y_2\cos(\theta_{31})]y_\pi + [z_3\cos(\theta_{12})z_2\cos(\theta_{31})]z_\pi = 0, \quad (2.99)$$

$$[x_1\cos(\theta_{23})x_3\cos(\theta_{12})]x_\pi + [y_1\cos(\theta_{23})y_3\cos(\theta_{12})]y_\pi + [z_1\cos(\theta_{23})z_3\cos(\theta_{12})]z_\pi = 0, \quad (2.100)$$

$$[x_2\cos(\theta_{13})x_1\cos(\theta_{23})]x_\pi + [y_2\cos(\theta_{13})y_1\cos(\theta_{23})]y_\pi + [z_2\cos(\theta_{13})z_1\cos(\theta_{23})]z_\pi = 0. \quad (2.101)$$

Sendo nulo o determinante dos coeficientes, além disso, normalmente é cabível obter soluções não-triviais para as componentes de p_π , a partir de POAV2 (Haddon 1986). Com isso, é possível utilizar a geometria molecular do sistema não-planar a ser estudado, e obter informações sobre as hibridizações ($|\lambda_1\rangle, |\lambda_2\rangle, |\lambda_3\rangle, |\lambda_\pi\rangle$) e a orientação do vetor axial do orbital π (Freitas 2022).

2.7 Efeitos da curvatura

Um dos efeitos mais importantes que devemos considerar para este trabalho é o da curvatura do grafeno, mais especificamente na nanofita. Existem algumas maneiras de inserir curvatura no grafeno, uma delas seria com o processo de Volterra, inserindo um corte diretamente na molécula. Outro método seria através de torções sem modificação na estrutura molecular, foco que se origina esta pesquisa.

Como uma folha de grafeno é uma estrutura hexagonal plana, a curvatura é introduzida por defeitos topológicos. Isto é, a substituição de um hexágono por um pentágono ou heptágono, por exemplo. Nas figuras 2.11 estão representadas a formação de defeitos conhecidos como desclinações, que naturalmente encurvam a superfície originalmente plana, no chamado processo de Volterra (Kleman e Friedel 2008). Esses defeitos têm grande relevância no design de novas estruturas de carbono, como mostrado na referência (Lusk e Carr 2008).

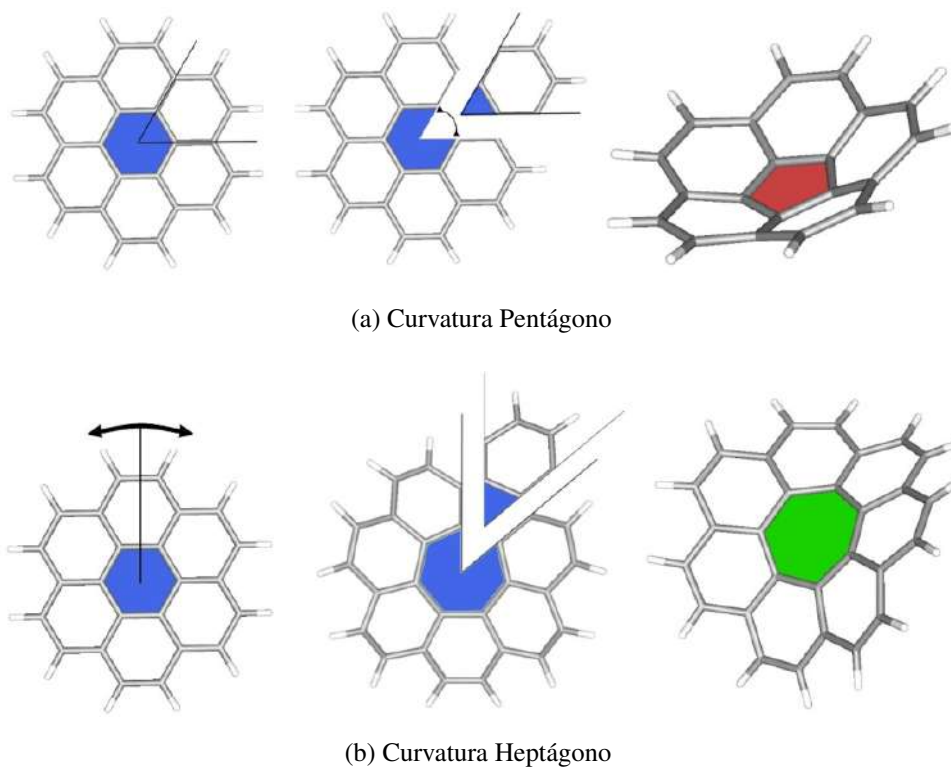


Figura 2.11: (a) mostra a introdução da desclinação de curvatura positiva pelo processo de corte e cola de Volterra em pentágono. (b) nessa sequência temos a introdução da desclinação de curvatura negativa pelo processo de corte e cola de Volterra em heptágono.

Conforme descrito, a desclinação que leva ao pentágono no grafeno induz uma curvatura positiva, já para o heptágono, curvatura negativa. Caso seja inserido uma mesma quantidade de pentágonos ou heptágonos neste sistema, ele não será curvo. O efeito da curvatura faz com que surja um campo de calibre efetivo que precisa ser adicionado ao hamiltoniano. Este campo gera um fluxo pseudo-magnético que atravessa a superfície da molécula (Lopes 2010).

Já se quisermos provocar curvatura na nanofita sem modificar sua estrutura molecular, não sendo necessário a inserção de cortes, pode-se modelar a sua estrutura para que ocorra torções na fita antes que a ligação das moléculas se rompa, conforme pode ser visto mais a frente nas figuras 4.1 e 4.2. Esse processo pode ser realizado através de simulações computacionais, descritas na seção 3.

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo mostraremos os métodos utilizados para a realização da pesquisa, tanto no que se remete às simulações computacionais, onde, aplicamos toda a teoria embasada na fundamentação teórica. Os resultados foram obtidos através dos cálculos das simulações computacionais. Para isso, foi utilizado um notebook da marca Asus, com sistema operacional Ubuntu. Através dessa ferramenta conseguimos aplicar os códigos da linguagem *Python* necessários para a pesquisa, conforme podemos ver na figura 3.1, onde realizamos os procedimentos com finalidade de compilar tanto dos dados numéricos quanto na formação das imagens de gráficos.

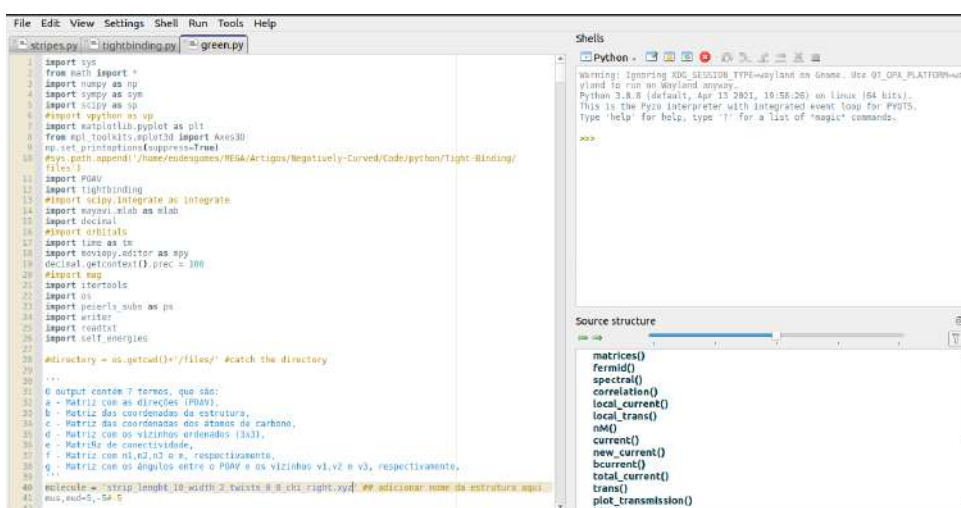


Figura 3.1: Representação da construção dos dados da pesquisa através da linguagem em Python desenvolvida exclusivamente nos conformes para este trabalho.

Basicamente, a metodologia aplicada nas simulações consiste em construirmos contatos, chamados de guias, pelos quais elétrons são injetados no dispositivo, o qual será mostrado com mais clareza no próximo capítulo. Os guias construídos através de uma linguagem *Python*, são

modelados como uma rede quadrada semi-infinita e são caracterizados pela distribuição de Fermi (Datta 1997). Para suprimir os efeitos de borda, foi utilizada a aproximação de banda larga (Stegmann e Szpak 2016) para adicionar contatos. Estes servem como reservatórios virtuais a todos os átomos na fronteira da nanoestrutura. Também aplicamos o método de Green para os cálculos de propriedades eletrônicas, como transmissão e corrente. Com essas ferramentas, são obtidas as propriedades eletrônicas relevantes para este estudo.

Também utilizamos o *software* computacional "Avogadro 2" mostrado na figura 3.2, que é um editor e leitor de moléculas em 3D, a qual conseguimos construir, montar e manipular estruturas moleculares (Hanwell et al. 2012). Fizemos uso do *software* para construirmos as estruturas de grafeno que seriam estudadas durante o procedimento de pesquisa. Para facilitar o nosso trabalho, utilizamos uma leitura em *Python*, e com as medidas adequadas para reproduzirmos as imagens das estruturas desejadas com o formato curvo (helicoidal), visto que esse é o nosso principal objeto de estudo.

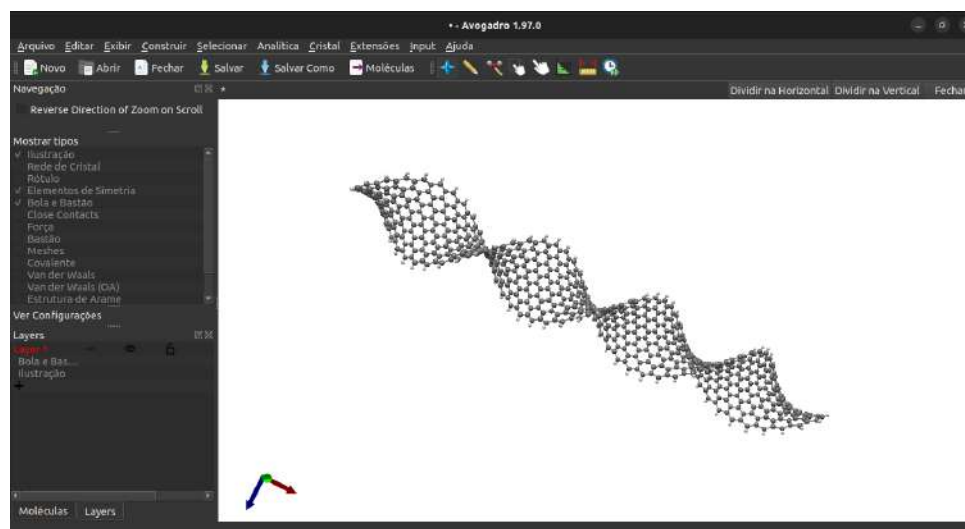


Figura 3.2: Imagem representativa do simulador Avogadro2, utilizado como apoio para manipulação de estruturas moleculares.

Uma vez que definimos os guias, e as propriedades que queremos analisar, é construído então os códigos para o programa ler de acordo com nossa finalidade de estudo. O processo seguiu-se de: criar estrutura definindo tamanho e manipulando-a de acordo com as torções que queremos aplicar; aplicar a ela o modelo TB; utilizar o método de Green para o transporte eletrônico. Através desse procedimento, conseguimos gerar os dados números e imagens que precisamos para a pesquisa.

De uma maneira geral, executamos todos os códigos responsáveis por gerar as matrizes

de *hopping* e *overlap* do modelo *tight-binding* estendido com o POAV para incluir os efeitos de curvatura. Em seguida, através desses sistemas, conseguimos aplicar a estrutura na função de Green correspondente e, a partir dela, obtivemos a transmissão e corrente eletrônica. Com esse resultados, podemos desferir o modelo *tight-binding* para obter a densidade (total e local) de estados, relação de dispersão e o *gap*.

Capítulo 4

Resultados

No decorrer deste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos através deste estudo, realizado através dos métodos de simulações via cálculos computacionais utilizando o referencial teórico do capítulo 2. Conforme descrito nos capítulos anteriores, será feita a exposição das propriedades eletrônicas da nanofita do grafeno helicoidal e o seu comportamento para diferentes torções em sua estrutura.

4.1 Estrutura

Fizemos os cálculos para duas fitas de grafeno, com dimensões distintas, representadas respectivamente nas figuras 4.1 e 4.2. A fita mais comprida é composta de 744 átomos, destes, 648 são átomos de Carbono e 96 de Hidrogênio, de massa molecular (g/mol) de 7879.881, formando ao todo 1020 ligações. A outra estrutura possui apenas 112 átomos, sendo 84 de Carbono e 28 de Hidrogênio, com massa molecular de 1037.144 e 140 ligações. A fita de grafeno é formada por ligações hexagonais, e com borda do tipo *zig zag*. Para montarmos essas estruturas utilizamos um simulador computacional escrito na linguagem *python*, como mencionado na seção anterior e, para apuramento dos dados, colocamos as informações no sistema para obtermos os resultados desejados.

A seguir, na figura 4.1, temos a representação de alguns modelos das estruturas utilizadas para realização da pesquisa. Quantificamos a torção proporcionalmente à rotação aplicada em torno do eixo da fita. Por exemplo, torção 0.5 corresponde a uma rotação de 90° , torção 1.0 de 180° , e assim por diante.

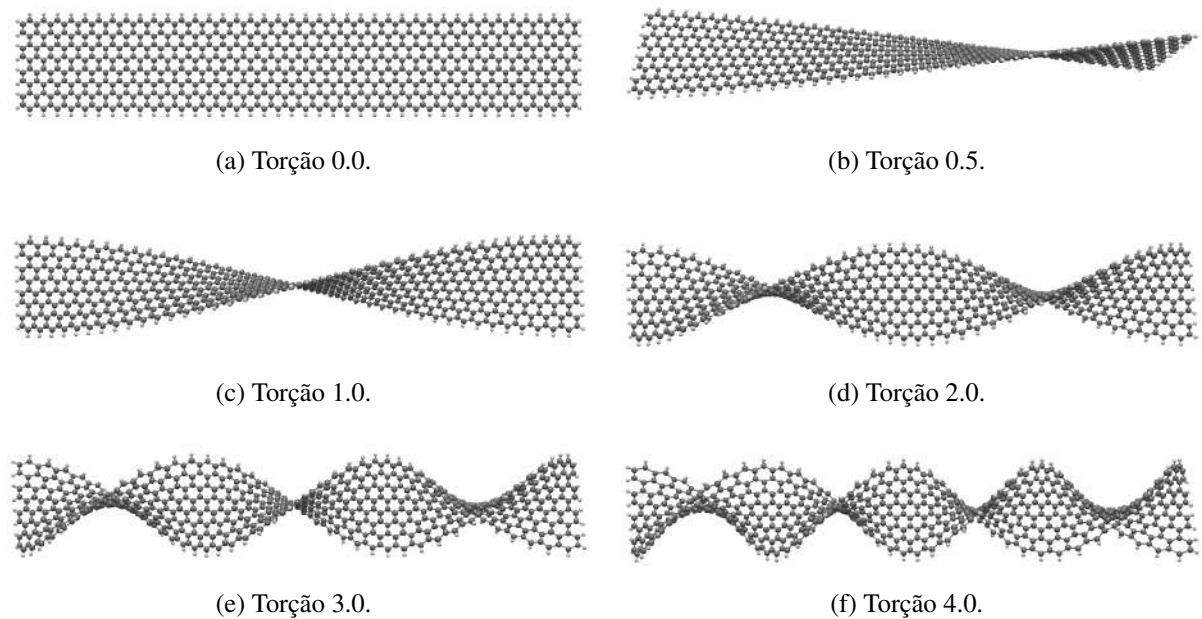


Figura 4.1: Estrutura das fitas de grafeno plana e torcidas, com 744 átomos, com diferentes torções variando de 0.0 até 4.0.

A escolha de duas estruturas de tamanhos diferentes se deu no intuito de compararmos os resultados das propriedades eletrônicas, onde foi foco de análise averiguarmos também se a quantidade de átomos influencia diretamente nos resultados, conforme vamos mostrar ainda neste capítulo.

Outro ponto relevante a destacarmos em relação às dimensões das fitas de grafeno é no que se remete às torções que aplicamos nelas, levando ao formato helicoidal, pois, para cada estrutura existe um limite de torção que a fita suporta antes de romper as ligações. Ou seja, quanto maior a fita, melhor será sua capacidade de suportar torção. Para a fita de 744 átomos, por exemplo, o limite é de 4.5 torções, para a de 112, apenas 2.5 torções, visto que através das simulações conseguimos torcer a fitas em intervalos de 0.25 e 0.5 torção, conforme é representado na figura 4.2. Essa disparidade entre as fitas nos possibilitou avaliar o *gap* de energia em relação às torções, a qual averiguamos ter uma diferença notável, conforme mostramos na próxima seção.

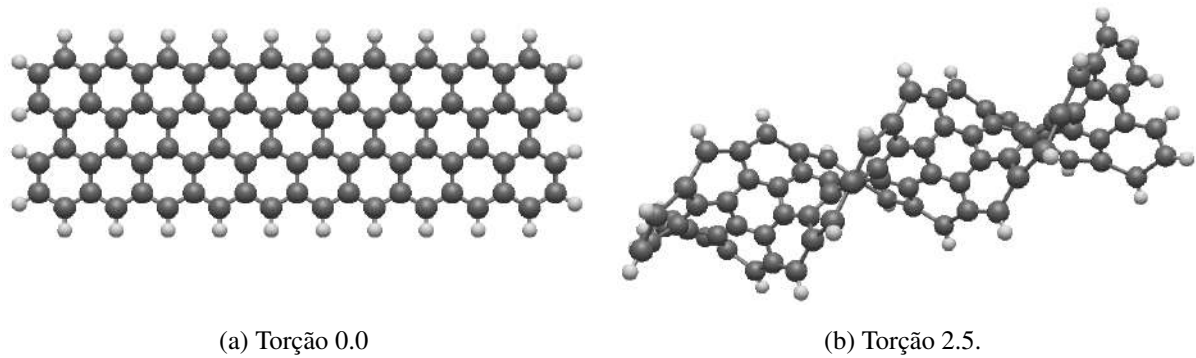


Figura 4.2: Estrutura das fitas de grafeno plana e torcida, com 112 átomos, de variação de 0.0 e 2.5 torções.

4.2 Relação de Dispersão

A Relação de Dispersão nada mais é que a relação que encontramos entre os estados de energia permitidos que os elétrons podem ou não ocupar. Ou seja, exemplificando, no que se remete às nanoestruturas, podemos destacar os estados ocupados e não ocupados pelos elétrons, onde, são formadas as chamadas bandas de energias ocupadas e desocupadas. Utilizando o método *tight-binding* para a caracterização eletrônica, conseguimos fazer com que esses estados sejam visíveis (Kittel e McEuen 2018; Saito et al. 1998).

Entre os estados de energia ocupados e desocupados, o grafeno apresenta uma singularidade com o desaparecimento do *gap* (Enoki e Ando 2019). Entretanto, ao se tratar de uma estrutura modificada ou nanoestrutura alotrópica, existirá a presença de desordem no grafeno, fazendo com que ocorra a presença de um *gap* entre as bandas de energia. Sabe-se que, próximo ao nível de Fermi o comportamento da relação de dispersão é linear, e por sua vez, terá um *gap* nulo, porém em alguns casos específicos isso não ocorrerá. Como exemplo disso, assim como dito anteriormente, ao se aplicar desordem na estrutura, ou então com uma aplicação de defeitos estruturais na rede hexagonal, tais como heptágono e pentágono e suas respectivas combinações. As deformações aplicadas pelos defeitos das estruturas modificam a trajetória dos elétrons, mas os saltos para o vizinho mais próximo continua estável, ou seja, o modelo *tight-binding* não se relaciona à abertura do *gap* (Freitas 2022).

Na figura 4.3, temos a representação da dispersão da estrutura maior, com *gap* basicamente nulo entre as energias dos estados ocupados pelos elétrons, representados em azul, e desocupados em vermelho. Note que, mesmo no gráfico ampliado, da região em torno do nível

de Fermi, não se nota o aparecimento de um *gap*. Isso acontece devido ao tamanho da estrutura. Isso difere para o tamanho da estrutura utilizada, ao compararmos com a de dimensão menor, representada na figura 4.4, a abertura do *gap* já é visível na ampliação.

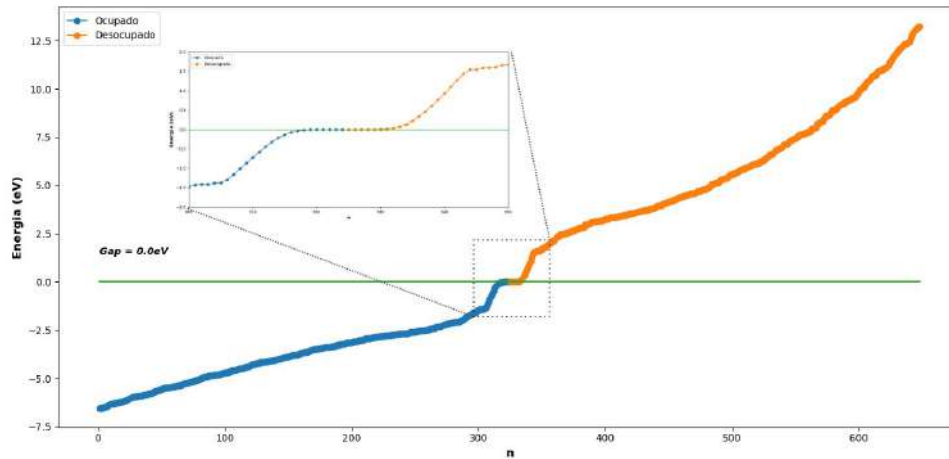


Figura 4.3: Gráfico da relação de dispersão para a estrutura de 744 átomos com torção 0.0

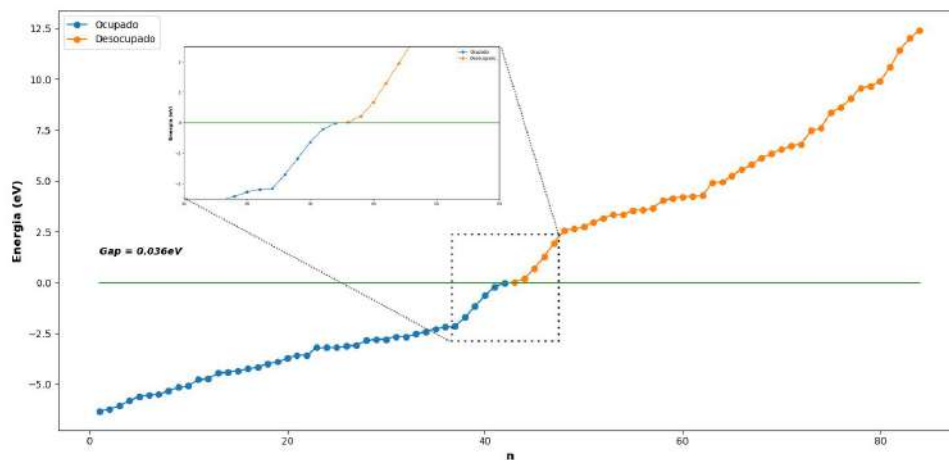


Figura 4.4: Gráfico da relação de dispersão para a estrutura de 112 átomos com torções de 0.0.

Nota-se que ao averiguarmos as figuras ampliadas existe uma real diferença na entrada do *gap* para as duas estruturas 4.3 e 4.4, sendo ambas com torção 0.

4.3 Gap e torções

Uma vez que identificamos como podemos relacionar o *gap* da estrutura helicoidal com suas torções, abre-se a possibilidade de realizar uma análise sobre a evolução de seus respectivos valores. Com ressalva para o tipo de dimensão da estrutura utilizada, como mencionado anterior-

mente, cada tamanho de estrutura terá um limite de torção aplicada antes de romper a ligação, isso influenciará diretamente na abertura do *gap*.

Para a análise da evolução do *gap* em relação às torções na estrutura, utilizamos a estrutura de menor dimensão, por ter uma facilidade mais notável em questão de mensurar valores. Pois, ao aplicarmos a simulação para a estrutura com dimensões maiores, obtivemos resultados próximos de nulo. Isso é compreensível, uma vez que o grafeno, partindo do ponto de vista das suas propriedades eletrônicas, é um semicondutor de *gap* zero (Geim e Novoselov 2010).

Podemos reparar que para a estrutura de 112 átomos a torção limite é de 2.5. Para fins de comparação a estrutura de 744 átomos possui limite de 4.5 torções. Para essa análise, utilizamos intervalos de 0.25 (1/4 de torção) e contabilizamos o valor para cada um e, a partir desses dados, plotamos um gráfico com a projeção do *gap* em função dos níveis de torções, conforme mostra a Fig 4.5.

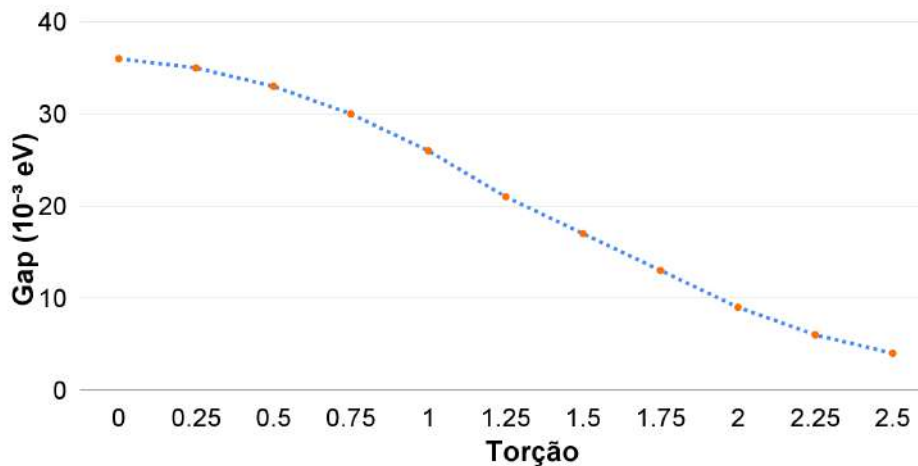


Figura 4.5: Gráfico da evolução do *gap* de acordo com as torções da estrutura de grafeno de 112 átomos em intervalos de 0.25 até 2.5 torções.

Observe que o *gap* tende a decair quanto mais a fita é torcida. Esse dado obtido é um pouco inusitado, pois, antes da aplicação das simulações, uma das nossas perspectivas de resultados seria justamente obter uma evolução no *gap* de acordo com o nível de torção, porém, ao invés disso, nos deparamos com um decaimento em seu valor.

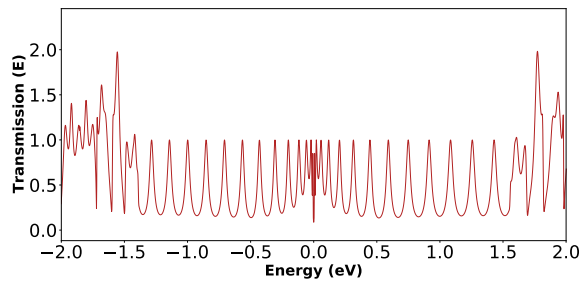
Podemos associar esse decaimento com o caso de uma fita de nitreto de boro, que tem estrutura hexagonal como o grafeno mas tem um *gap* finito. Com a nanofita tensionada lateralmente, como visto no trabalho de Santos e Azevedo (2020), é observado então, um comportamento semelhante a este, onde o *gap* decai com a tensão aplicada. Esse efeito indica a proximidade da tensão de ruptura do ponto. No nosso caso, ao invés de tensionar lateralmente,

torcemos a nanofita, o que também introduz tensão. Esses tipos de fenômenos operam mudanças nas estruturas das bandas consequentes da aplicação da tensão de tração externa, gerando então uma diminuição no *gap* de energia (Santos e Azevedo 2020). Ou seja, essas alterações causadas por quaisquer deformação na nanofita do grafeno, são fatores que impactam diretamente no *gap*.

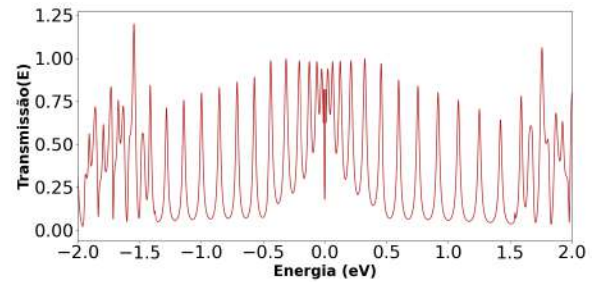
4.4 Transmissão e corrente

Agora, para o transporte eletrônico decidimos utilizar a estrutura de 744 átomos para fins de análise, por demonstrar melhores resultados, porém não se distinguindo tanto da estrutura menor. Utilizando o método da função de Green não interagente como ferramenta para calcular as propriedades de transporte, uma para fins computacionais tem-se mostrado eficaz como no cálculo de espalhamento de portadores não interagentes descritos por um hamiltoniano TB (Lewenkopf e Mucciolo 2013). Assim, foi aplicado as simulações para cada torção dessa estrutura, onde podemos verificar na figura 4.6, indo de A à B, tendo em vista que o limite dela é 4.5 no nível torção, escolhemos apenas 5 torções.

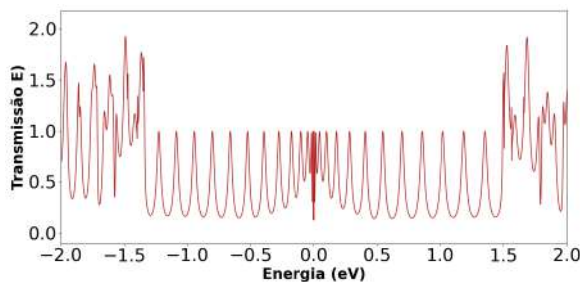
A ideia é identificarmos a variação nos picos de energia na transmissão de elétrons na fita conforme aplicamos as torções. Percebemos que na medida que a fita vai sendo torcida, os intervalos nos picos de energia vão ficando cada vez menores, formando um aspecto sanfonado. Devemos levar em consideração que estamos tratando de uma estrutura de grafeno modificada, então a perturbação no sistema faz com que essas características estejam presentes no gráfico.



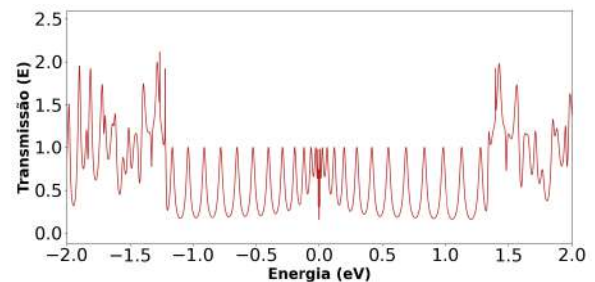
(a) Transmissão na Torção 0.0.



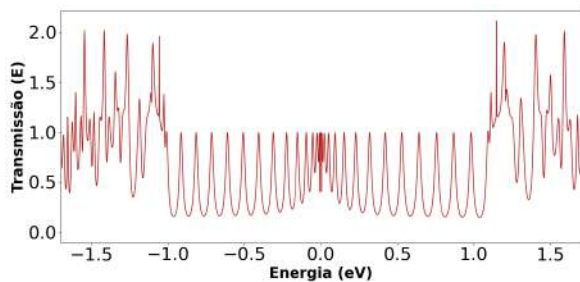
(b) Transmissão na Torção 0.5.



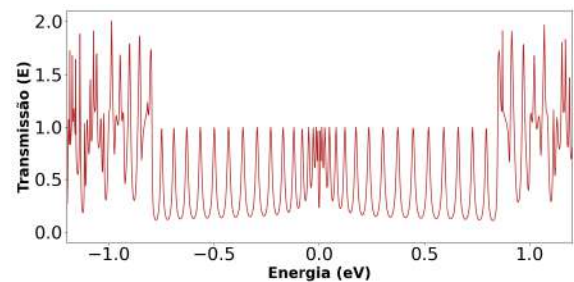
(c) Transmissão na Torção 1.0.



(d) Transmissão na Torção 2.0.



(e) Transmissão na Torção 3.0.



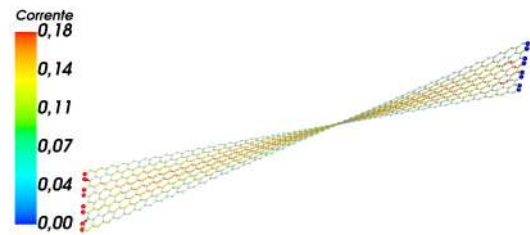
(f) Transmissão na Torção 4.0.

Figura 4.6: Gráfico das transmissões pela energia da estrutura de grafeno com 744 átomos com torções variando de 0.0 até 4.0 em intervalos médio de 1.0 torção.

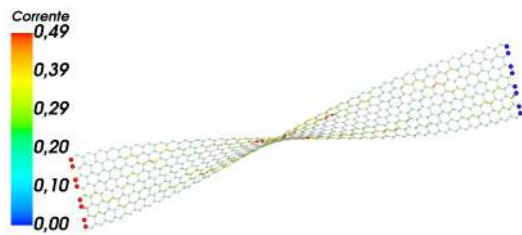
Uma vez que identificamos nos picos da transmissão alguns pontos para atribuímos a injeção de energia, podemos realizar o procedimento de injeção de elétrons na fita de grafeno para verificarmos o comportamento das correntes que flui na estrutura. Conforme é mostrado no aspecto visual da figura 4.7, onde temos algumas correntes correspondentes alguns dos picos das transmissões, seguindo a ordem de torções pré-definidas para a estrutura.



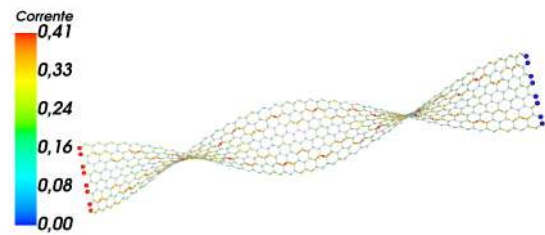
(a) Corrente na fita torção de 0.



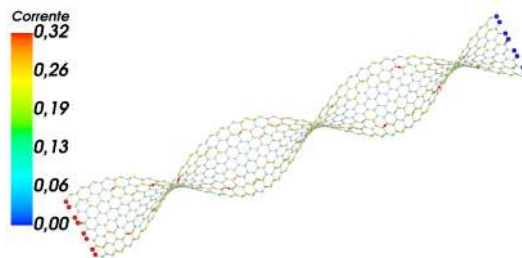
(b) Corrente na fita de torção 0.5.



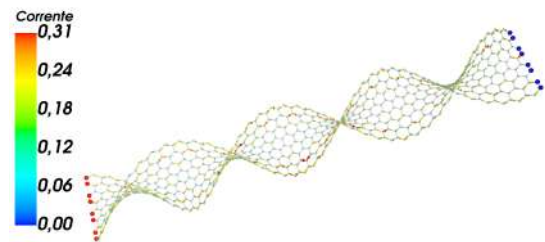
(c) Corrente na fita de torção 1.0.



(d) Corrente na fita de torção 2.0.



(e) Corrente na fita de torção 3.0.



(f) Corrente na fita de torção 4.0.

Figura 4.7: Gráfico das correntes representando alguns picos indicados dos gráficos da transmissão, seguindo a ordem de torção para cada um.

Para a fita plana utilizamos o valor de energia de $-1,56 \text{ eV}$, seguido dos valores $(0,32, 1,52, 1,42, -1,05, \text{ e } 0,86) \text{ eV}$ para os níveis de torções: 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 e 4.0, respectivamente. Estes valores correspondem a picos da transmissão. A injeção da energia foi realizada através dos procedimentos computacionais. Podemos identificar a fluidez da corrente na estrutura através das setas vermelhas de entrada, e a saída na cor azul, representada ainda na figura 4.7.

4.5 Densidade de Estados

Outro foco de nossas análises foi verificar a densidade de estados (DOS) e densidade local de estados (LDOS) dos elétrons. Uma vez que estamos tratando de propriedades eletrônicas, este é um dos processos eletrônicos mais importantes, particularmente em fenômenos de trans-

porte (Herald e Hans 1991). Para o caso da fita de grafeno torcida, utilizamos as simulações computacionais, e através de suas características (dimensões), aplicamos ao formalismo *tight-binding* e geramos as informações vistas nas imagens a seguir.

Para a estrutura plana de 744 átomos, representado nas figuras 4.8, a densidade de estados ocupados, representado em vermelho, e desocupados, representado em verde, por espectro de energia com intervalos de energia (eV). Nota-se a presença de um pico na energia de Fermi ($0 eV$), correspondente ao estado eletrônico representado na borda da fita. Já na figura 4.8b temos a representação da densidade local de estados (LDOS) nessa fita, onde temos uma densidade de estados bem localizada nos sítios atômicos individuais, confirmando a contribuição do efeito da borda para a energia no pico $0 eV$.

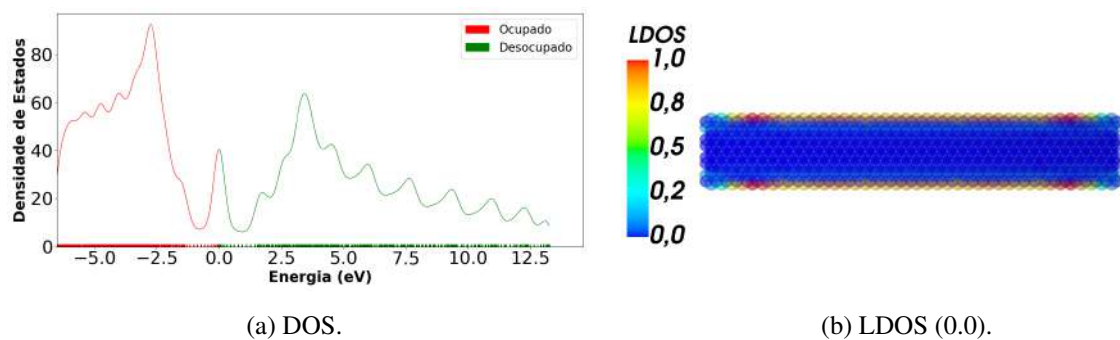


Figura 4.8: Gráfico da Densidade total e local de Estados para a estrutura de 744 átomos sem torção.

Agora, ao pegarmos a mesma fita de grafeno com 4 torções com densidade de estados representado na figura 4.10a e selecionarmos energias de injeção correspondentes a diferentes picos da DOS, vamos obter os resultados para a densidade local de estados mostrados nas figuras 4.9. Onde, foi aplicado as energias de Fermi $0 eV$, assim como as energias de $-1,07 eV$ e $1,16 eV$, respectivamente, correspondentes aos primeiros picos da DOS a partir do pico central em $0 eV$.

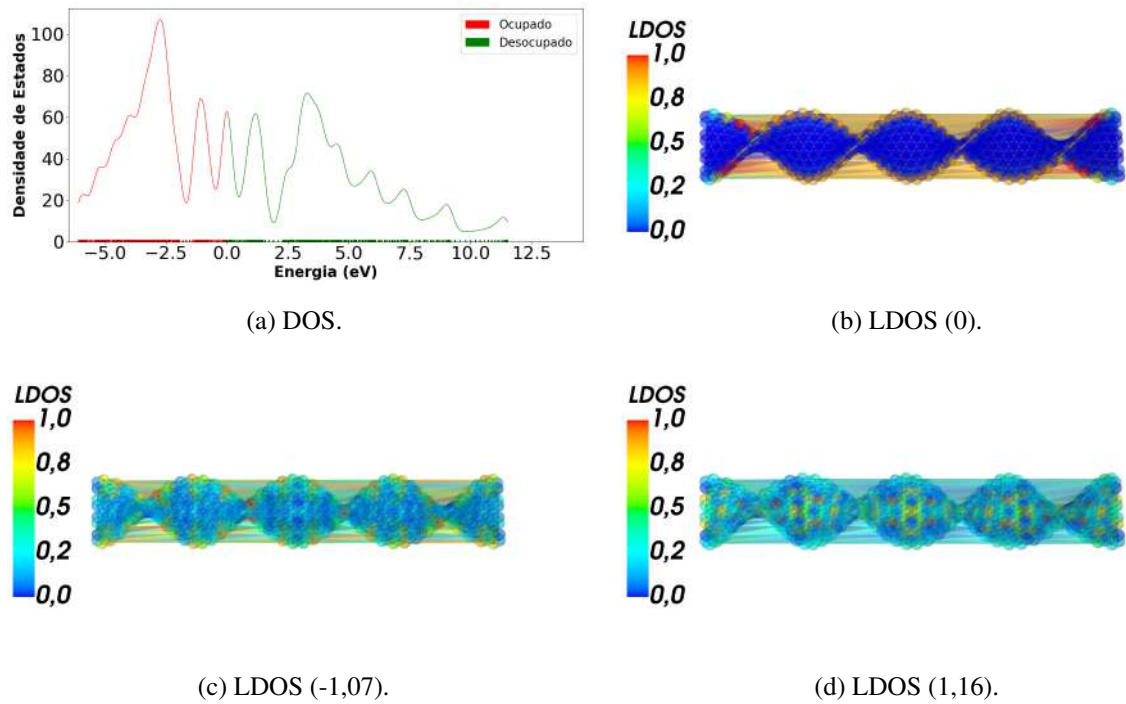


Figura 4.9: Gráfico da Densidade de estados para a estrutura de 4 torções, seguido da Densidade Local de Estados correspondente aos três picos centrais da DOS.

Note que para a energia de Fermi se assemelha ao caso da fita plana com densidade bem localizada, porém para picos diferentes, temos um aspecto variado. Podemos reparar isso também para os picos de Van Hove, representado na figura 4.10, com energia de $-2,75 \text{ eV}$ e $3,28 \text{ eV}$.

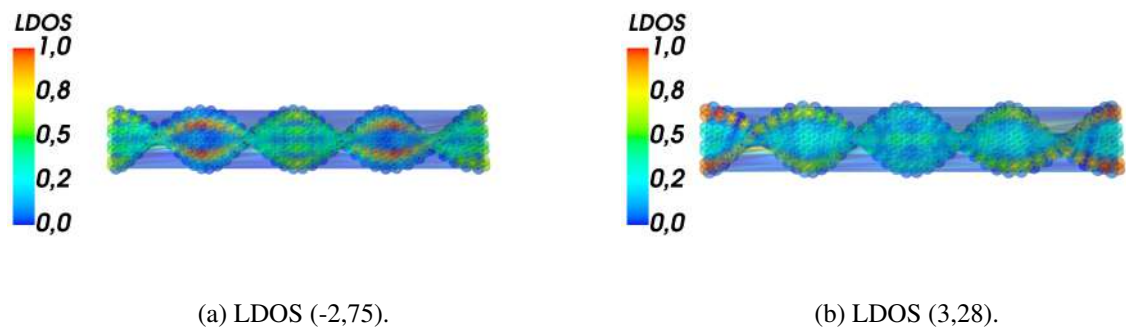


Figura 4.10: Gráfico da densidade local de estados para os picos de Van Hove da fita de grafeno com 4 torções.

Capítulo 5

Conclusões

Para a proposta de um estudo com fins de aplicação eletrônicas na fita de grafeno torcida, podemos afirmar que através da pesquisa realizada, conseguimos identificar os principais pontos em sua estrutura eletrônica visando uma possível aplicação nessa área.

Um dos principais pontos que nossa pesquisa mostrou nos seus resultados foi a relevância na configuração geométrica de rede de contatos, sabemos que a injeção de elétrons fornece o caminho que a corrente irá percorrer. Isso varia de acordo com o tipo de estrutura, para a helicoidal, observamos que os pontos com maior fluidez de elétrons passa a ser pelo centro do que pelas bordas. Ao compararmos com outros tipos de estruturas, como de um catenoide, por exemplo, visto na pesquisa de (Freitas 2022), o comportamento da corrente percorre em maior parte à sua superfície, de modo direto da fonte ao dreno. Uma das consequências disso, deve-se também pela presença de vórtices de corrente na garganta do catenoide, método de aplicação que não foi utilizado para meios de análise desta pesquisa, mas que pode ser pensada em uma proposta futura. Em suma, esse tipo de verificação é importante quando se trata de transporte eletrônico em nanoestruturas, pois, por mais semelhante que possa parecer, ainda existem divergências que podem ser alteradas de acordo com o tipo de estrutura, injeção de elétrons e métodos utilizados.

Outro ponto interessante a ser discutido é sobre o *gap* encontrado nas estruturas, qual nos surpreendeu em questão da sua evolução de acordo com os níveis de torções, acreditávamos a princípio que teríamos um crescimento no valor, e nos deparamos com o contrário disso. É notório que a torção altera os estados ocupados, fato que não podemos ignorar, faz com que algumas propriedades sejam obtidas de maneiras mais inusitadas, visto que, estamos tratando de um distúrbio no sistema da estrutura, notório ao verificarmos os gráficos da transmissão.

Esse fenômeno é importante para aplicações em dispositivos eletrônicos, ao aumentarmos a tensão de tração uniaxial, irá ocorrer uma diminuição progressiva acordada com o *gap* de energia (Santos e Azevedo 2020). Concluindo então que quanto mais modificarmos a estrutura na nanofita do grafeno, seja ele torcido ou tensionado lateralmente, podemos obter resultados interessantes do ponto de vista eletrônico.

Devemos levar em consideração também alguma margem de erro que pode ter ocorrido, seja pelo sistema de simulação ou alguma variável indesejada no método utilizado, mesmo assim cumprimos com a proposta, obtendo resultados satisfatórios. Notoriamente, pode ser feito mais aplicações com outros tipos de simulações para se obter novos tipos de resultados, que por sua vez, possam ser também relevantes para o propósito da pesquisa. Tendo isso em vista, podemos pensar e estabelecer novos métodos de análise para uma pesquisa futura derivada desta. Não só pensando em retomar a estrutura trabalhada, como também em utilizar uma semelhante ou até mesmo diversa, onde seria capaz de analisar qual a mais propensa a ser empregada no que se propõe a proposta de aplicação.

Referências Bibliográficas

- [Andrade 2020]ANDRADE, E. C. *Modelos tight-binding e grafeno*. Universidade de São Paulo (USP), 2020. 11 p. Acesso em: 11, fev 2023. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/5745782/mod_resource/content/3/grafeno.pdf>.
- [BAI et al. 2013]BAI, H.-C. et al. New solution method of pi-orbital axis vector and its applications in fullerenes and carbon nanotubes. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, v. 32, n. 5, p. 695–703, 2013.
- [Bell 2015]BELL, R. A. *Conduction in Carbon Nanotube Networks: Large-Scale Theoretical Simulations*. [S.l.]: Springer, 2015.
- [Boehm et al. 1962]BOEHM, H.-P. et al. Das adsorptionsverhalten sehr dünner kohlenstoff-folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Wiley Online Library, v. 316, n. 3-4, p. 119–127, 1962.
- [Carmo 2016]CARMO, M. P. D. *Differential geometry of curves and surfaces: revised and updated second edition*. [S.l.]: Courier Dover Publications, 2016.
- [Cuevas e Scheer 2010]CUEVAS, J. C.; SCHEER, E. *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. [S.l.]: World Scientific, 2010.
- [Datta 1997]DATTA, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. [S.l.]: Cambridge university press, 1997.
- [Enoki e Ando 2019]ENOKI, T.; ANDO, T. *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. [S.l.]: CRC Press, 2019.
- [Fisher e Lee 1981]FISHER, D. S.; LEE, P. A. Relation between conductivity and transmission matrix. *Physical Review B*, APS, v. 23, n. 12, p. 6851, 1981.

- [Freitas 2022]FREITAS, D. P. Propriedades eletrônicas de um wormhole de grafeno. Dissertação (Pós-Graduação) – Curso de Física Aplicada, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2022.
- [Fuchs e Goerbig 2008]FUCHS, J.-N.; GOERBIG, M. O. Introduction to the physical properties of graphene. *Lecture notes*, v. 10, p. 11–12, 2008.
- [Geim e Novoselov 2010]GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: *Nanoscience and technology: a collection of reviews from nature journals*. [S.l.]: World Scientific, 2010. p. 11–19.
- [Gharekhanlou e Khorasani 2011]GHAREKHANLOU, B.; KHORASANI, S. An overview of tight-binding method for two-dimensional carbon structures. *Graphene Prop. Synth. Appl*, p. 1–37, 2011.
- [Gomes e Moraes 2021]GOMES, E.; MORAES, F. Current vortices in hexagonal graphene quantum dots. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 104, p. 165408, Oct 2021. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.104.165408>>.
- [Gonçalves 2008]GONÇALVES, R. D. Estudo de impurezas de carbono em nanoestruturas de bn. Universidade Federal da Paraíba, 2008.
- [Guassi 2010]GUASSI, M. R. Estrutura eletrônica do grafeno e nanofitas: Efeito de spin-órbita e strain. Dissertação. Núcleo de física aplicada, Universidade de Brasília - DF, 2010.
- [Haddon 1986]HADDON, R. Gvb and poav analysis of rehybridization and π -orbital misalignment in non-planar conjugated systems. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 125, n. 3, p. 231–234, 1986.
- [Haddon e Scott 1986]HADDON, R.; SCOTT, L. π -orbital conjugation and rehybridization in bridged annulenes and deformed molecules in general: π -orbital axis vector analysis. *Pure and Applied Chemistry*, De Gruyter, v. 58, n. 1, p. 137–142, 1986.
- [Hanwell et al. 2012]HANWELL, M. D. et al. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of cheminformatics*, BioMed Central, v. 4, n. 1, p. 1–17, 2012.

- [Herald e Hans 1991]HERALD, I.; HANS, L. *Solid state physics (An introduction to theory and experiment)*. [S.l.]: Springer International Student Edition, 1991.
- [Kalaiyarasi et al. 2020]KALAIYARASI, J. et al. Graphitic carbon nitride/graphene nanoflakes hybrid system for electrochemical sensing of dna bases in meat samples. *Scientific reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 10, n. 1, p. 12860, 2020.
- [Kittel e McEuen 2018]KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Kittel's Introduction to Solid State Physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.
- [Kleman e Friedel 2008]KLEMAN, M.; FRIEDEL, J. Disclinations, dislocations, and continuous defects: A reappraisal. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 80, n. 1, p. 61, 2008.
- [Krivoshapko e Ivanov 2015]KRIVOSHAPKO, S. N.; IVANOV, V. *Encyclopedia of analytical surfaces*. [S.l.]: Springer, 2015.
- [Lewenkopf e Mucciolo 2013]LEWENKOPF, C. H.; MUCCILOLO, E. R. The recursive green's function method for graphene. *Journal of Computational Electronics*, Springer, v. 12, n. 2, p. 203–231, 2013.
- [Lopes 2010]LOPES, M. D. Teorema do índice em superfícies curvas de grafeno e fases de berry. Dissertação (Pós-Graduação) - Curso de Física. Universidade Federal da Paraíba, 2010.
- [Lusk e Carr 2008]LUSK, M. T.; CARR, L. D. Nanoengineering defect structures on graphene. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 17, p. 175503, 2008.
- [Menezes 2008]MENEZES, V. M. d. Nanotubos de carbono interagindo com vitaminas b3 e c: um estudo de primeiros princípios. Universidade Federal de Santa Maria, 2008.
- [Nascimento 2012]NASCIMENTO, C. M. d. Transporte eletrônico em nanofitas de grafeno sob a influência de fatores externos, via primeiros princípios. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará – Belém, 2012.
- [Neto et al. 2009]NETO, A. C. et al. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, APS, v. 81, n. 1, p. 109, 2009.
- [Paulsson e Brandbyge 2007]PAULSSON, M.; BRANDBYGE, M. Transmission eigenchannels from nonequilibrium green's functions. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 11, p. 115117, 2007.

- [Penha 2012]PENHA, F. C. *Efeitos de Canais inelásticos no transporte eletrônico: Um exemplo além do formalismo de Landauer*. Tese (Doutorado), 2012.
- [Prado 2017]PRADO, B. G. Funções de green recursivas: modelos de elétrons em uma e duas dimensões. Trabalho de conclusão de curso. Física de Materiais da Universidade Federal de Uberlândia - UFU, 2017.
- [Putz 2020]PUTZ, M. V. *New Frontiers in Nanochemistry: Concepts, Theories, and Trends: Volume 1: Structural Nanochemistry*. [S.l.]: CRC Press, 2020.
- [Saito et al. 1998]SAITO, R. et al. *Physical properties of carbon nanotubes*. [S.l.]: World scientific, 1998.
- [Santos 2014]SANTOS, G. C. Formalismo da função de green do não-equilíbrio para simulação de dispositivos 1d. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Elétrica. Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade de Brasília - DF, 2014.
- [Santos e Azevedo 2020]SANTOS, O. F. dos; AZEVEDO, S. Effect of strain on the mechanical and electronic properties of h-bn nanoribbons with 558 linear defect. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 116, p. 113771, 2020.
- [Sautet e Joachim 1988]SAUTET, P.; JOACHIM, C. The switching ability of a three-level tight-binding system: the isolated and embedded case. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 21, n. 21, p. 3939, 1988.
- [Silva 2018]SILVA, N. M. C. Estudo das propriedades eletrônicas do grafeno. Licenciatura em Física. Trabalho de conclusão de curso (Graduação) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, 2018.
- [Stegmann 2014]STEGMANN, T. *Quantum transport in nanostructures: From the effects of decoherence on localization to magnetotransport in two-dimensional electron systems*. Tese (Doutorado), 2014.
- [Stegmann e Szpak 2016]STEGMANN, T.; SZPAK, N. Current flow paths in deformed graphene: from quantum transport to classical trajectories in curved space. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 18, n. 5, p. 053016, 2016.

[Torres et al. 2013]TORRES, L. E. F. et al. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. [S.l.]: Springer, 2013. v. 1.

[Ulloa et al. 2013]ULLOA, P. et al. Cone-like graphene nanostructures: electronic and optical properties. *Nanoscale research letters*, Springer, v. 8, p. 1–9, 2013.

[Wong e Akinwande 2011]WONG, H.-S. P.; AKINWANDE, D. *Carbon nanotube and graphene device physics*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2011.

[Zarenia et al. 2011]ZARENIA, M. et al. Energy levels of triangular and hexagonal graphene quantum dots: a comparative study between the tight-binding and dirac equation approach. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 24, p. 245403, 2011.