

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rodrigo Yoshikawa Oeiras

*Estudo de primeiros princípios das propriedades eletrônicas  
de novos materiais derivados do grafeno: as nanofitas e  
nanofios.*

São Carlos  
2012

Rodrigo Yoshikawa Oeiras

*Estudo de primeiros princípios das propriedades eletrônicas  
de novos materiais derivados do grafeno: as nanofitas e  
nanofios.*

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação  
em Física da UFSCar, como requisito para a ob-  
tenção do título de DOUTOR em Física.

**Orientador: Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira**

UFSCAR - Departamento de Física, São Carlos

**Co-orientador: Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva**

UNICAMP - Instituto de Física Gleb Wataghin, Campinas

São Carlos

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

O287ee

Oeiras, Rodrigo Yoshikawa.

Estudo de primeiros princípios das propriedades eletrônicas de novos materiais derivados do grafeno : as nanofitas e nanofios / Rodrigo Yoshikawa Oeiras. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

156 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Estrutura eletrônica. 2. Transporte eletrônico. 3. Nanofitas. 4. Semicondutores - defeitos. I. Título.

CDD: 530.4 (20<sup>a</sup>)


**RODRIGO YOSHIKAWA OEIRAS**

Tese de doutorado submetida à  
Coordenação do Programa de Pós-  
Graduação em Física, da  
Universidade Federal de São  
Carlos, como requisito parcial para  
a obtenção do título de doutor em  
ciências.

Aprovado em: 05 DE SETEMBRO DE 2012


**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fernando Mameel Araujo Moreira (Orientador)  
Universidade Federal de São Carlos – DF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Julio Zukerman Schpector  
Universidade Federal de São Carlos - DF

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª. Dra. Andrea Brito Latge  
Universidade Federal Fluminense - UF

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Miguel Angel San-Miguel Barrera  
UNiversity of Sevilla - PCD

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Angela Burlamaqui Klautau  
Universidade Federal do Pará – ICEN

*Aos meus familiares.*

*Aos meus colegas, em destaque para Edgard  
Pacheco Amorim.*

*A Eliane, minha companheira.*

*Em especial minha mãe.*

## Resumo

Nesta tese, estudamos novos materiais derivados de grafeno, as nanofitas e os nanofios de carbono, com o uso de cálculos numéricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) e na teoria de funções de Green fora do equilíbrio (NEGF). Abordaremos estas teorias de forma geral na tese e ressaltamos que são teorias baseadas em mecânica quântica. Os resultados que obtivemos deste estudo indicam que as fitas e os fios de carbono apresentam propriedades estruturais interessantes e não previsíveis. A análise da densidade de estados (DOS) e suas variantes (LDOS, PDOS e COOP), permitem o entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas que os fios e fitas apresentam. Sempre que possível, comparamos os resultados obtidos com a DFT e a NEGF com teorias mais simples, tais como a teoria de orbital de valência e a teoria do orbital molecular. Os resultados de transporte mostram que estas estruturas apresentam uma corrente robusta e com uma anisotropia na transmissão de elétrons, indicando estes materiais como candidatos para fabricação de dispositivos eletrônicos, tais como transistores.

Palavras-chave: Grafeno, DFT, NEGF, transporte eletrônico.

## Abstract

In this thesis, we study new materials derived from graphene, like nanowires and nanoribbons, with numerical calculations based on the density functional theory (DFT) and the non-equilibrium Green functions (NEGF). We will discuss these theories in general and we remark that these theories are based on quantum mechanical. The results of this study indicate that the carbon ribbons and carbon wires present interesting and not predictable structural properties. The analysis of the density of states (DOS) and its variants (LDOs, PDOS, and COOP), provides the basis for understanding the structural properties and the electronic structure of the wires and ribbons. Whenever possible, we compare the results obtained with DFT and NEGF with simpler theories, such as the valence orbital theory and the molecular orbital theory. The results show that the transport current is robust and presents an anisotropy in transmission of electrons, indicating these materials are candidates for fabrication of electronic devices, such as transistors.

## Agradecimentos

A todos os meus parentes, pelo encorajamento e apoio.

Aos meus professores, Edison e Fernando, pela paciência e orientações. Aos colegas das UFSCar e da UNICAMP. Aos professores da UFSCAr. Aos professores da UNICAMP. Ao Helio Tsuzuki pelas ajudas no LINUX. Ao Edgard pelo apoio nos trabalhos. As agências de fomento CAPES, CNPq e FAPESP , pela bolsa e recursos computacionais. Ao CENAPAD, um centro de computação muito importante na região, sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.



*Você pode encarar um erro como uma besteira a ser esquecida, ou como um resultado que aponta uma nova direção.*

***Steve Jobs***

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xx</b>
<b>Objetivos e justificativa</b>	<b>xxii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 A teoria do funcional da densidade (DFT)</b>	<b>9</b>
2.1 A densidade como variável básica e o Hamiltoniano não interagente . . . .	10
2.2 O termo de correlação e troca . . . . .	14
2.3 O método do pseudo-potencial . . . . .	17
2.4 Bases no cálculo DFT . . . . .	23
2.5 Supercélulas . . . . .	27
2.6 A análise de LDOS . . . . .	29
2.7 A análise de COOP . . . . .	31
2.8 A multiplicidade das ligações entre átomos . . . . .	33
2.9 O SIESTA . . . . .	41
<b>3 Teoria da DFT+NEGF para descrição do transporte eletrônico</b>	<b>43</b>
3.1 A definição da densidade eletrônica . . . . .	44
3.2 As funções $G^r$ e $\Sigma^<$ . . . . .	46
3.3 O contorno complexo para o cálculo da densidade . . . . .	49
3.4 A corrente eletrônica . . . . .	54
3.5 Os códigos de DFT+NEGF . . . . .	57

<b>4</b>	<b>As nanofitas de carbono com divacâncias</b>	<b>58</b>
4.1	Efeito das bordas nas propriedades das fitas . . . . .	58
4.2	Os defeitos estruturais em sistemas de carbono . . . . .	62
4.3	O cálculo estrutural de fitas com defeitos . . . . .	63
4.4	O cálculo de transporte das fitas com defeitos . . . . .	72
4.5	O estudo de fitas mais largas e a base misturada . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Os nanofios de carbono</b>	<b>105</b>
5.1	Estudo estrutural dos fios de carbono . . . . .	106
5.2	Estudo das propriedades eletrônicas e de transporte dos fios de carbono . .	114
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>142</b>
<b>A</b>	<b>Os comprimentos de ligação dos fios de carbono</b>	<b>145</b>
<b>B</b>	<b>A correção para o cálculo de ligações em fios com um número ímpar de átomos</b>	<b>148</b>
<b>C</b>	<b>Teoria de funções de Green</b>	<b>153</b>
C.1	O método de funções de Green para solução de equações diferenciais . . . .	153
C.2	As funções de Green no equilíbrio . . . . .	156
C.3	As funções de Green fora do equilíbrio(NEGF) . . . . .	158
C.4	A equação de Schrödinger para a função de $G^r$ . . . . .	161
C.5	O cálculo de $\Sigma^r$ . . . . .	164
C.6	O cálculo do comutador $[\hat{\rho}_E(t), \hat{H}]$ . . . . .	167
C.7	Cálculo de $G^r \Gamma G^a$ no equilíbrio . . . . .	170
C.8	Cálculo do termo $\Delta^{E/D}$ da densidade fora do equilíbrio . . . . .	171
C.9	Cálculo de função de Green por equação inhomogênea . . . . .	172
C.10	Cálculo do termo $G_{CC}^r \Gamma_{CEC} G_{CC}^a \Gamma_{CDC}$ da corrente eletrônica . . . . .	175

---

<b>D Comparação entre as teorias TOM e DFT</b>	<b>177</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>181</b>

## Lista de Figuras

1.1	(a) A Figura esquemática do dispositivo experimental construído com o grafeno. (b) Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura no dispositivo com grafeno. (c) Condutividade no dispositivo em relação a voltagem na temperatura de $10K$ . (d) A variação da resistência em função do campo magnético aplicado (figura de cima) e a variação da condutância em função da voltagem (figura de baixo). As figuras foram retiradas das referências [1,2]. (e) A representação esquemática de um transistor simples.	2
1.2	(a) A estrutura do grafeno sem defeitos. (b) A monovacância no grafeno. (c) A vacância combinada com Stone Wales. (d) Uma vacância dupla (divacância). (e) A divacância combinada com 1 Stone Wales. (f) A divacância combinada com 2 Stone Wales. As fotos foram feitas com microscopia de transmissão [3]. . . . .	5
1.3	A representação de uma folha de grafeno com alguns defeitos estruturais [4].	6
2.1	Esquema de auto-consistência para a resolução das equações de Kohn-Sham.	14
2.2	Ilustração esquemática do método de pseudo-potenciais. . . . .	20
2.3	Ilustração esquemática de uma molécula em uma supercélula . . . . .	28
2.4	A LDOS de um valor de energia correspondente a estados $p$ da molécula de acetileno. A isosuperfície de valor (a) $8 \times 10^{-3}$ eV/Bohr <sup>3</sup> e (b) $1,6 \times 10^{-3}$ eV/Bohr <sup>3</sup> . Em (c) temos as isolinhas da superfície em (b). . . . .	30
2.5	O gráfico mostra as curvas de DOS e COOP calculadas com o SIESTA para uma cadeia linear de átomos de H. Em (a) temos o caso em que todos os átomos de H estão espaçados de $2,0\text{Å}$ . Em (b) consideramos uma cadeia de moléculas de H <sub>2</sub> , neste caso, as distâncias são de $1,1\text{Å}$ e $2,0\text{Å}$ . . . . .	32

2.6	(a) Divisão da matriz de ocupação de um átomo de carbono em seus orbitais S, P e de polarização (definidos para cada $\ell$ ). A base considerada aqui é a base dupla e polarizada. (b) Visão detalhada dos elementos internos do bloco de orbital P. . . . .	38
3.1	Representação do sistema de transporte eletrônico. . . . .	45
3.2	A representação do contorno de integração para o cálculo da densidade. . .	50
3.3	A dependência da DOS com o aumento da parte imaginária da energia $E^+ = E + i\delta$ . A DOS é calculada com as funções de Green e os valores de $\delta$ são aqueles mostrados da legenda. . . . .	51
4.1	As densidades de estados para as fitas de carbono. (a) A orientação ferromagnética. (b) A orientação antiferromagnética. . . . .	59
4.2	Esta figura foi retirada da referência [5] e representa a densidade de estados(DOS). As cores azul e vermelho representam <i>spin</i> $\alpha$ e $\beta$ , ou vice-versa. Os rótulos L,M,R representam as regiões esquerda, central e direita (respectivamente). (a) representa a situação sem campo elétrico na fita com configuração antiferromagnética. (b) representa a situação com campo. (c) é a DOS das três regiões em relação ao aumento da magnitude do campo. O campo aumenta de cima para baixo no item (c). . . . .	61
4.3	Estruturas de fitas com defeitos simuladas neste trabalho. Aqui consideraremos os rótulos 585 para divacância, 555777 para a divacância combinada com um Stone-Wales (SW) e 55557777 para a divacância combinada com dois SW. Consideraremos também os rótulos SF para simétrico em relação a reflexão e SR para simétrico em relação a rotação. Os valores de energia representam a variação de energia em relação ao caso com defeito simétrico no centro. (a) 585 no centro com SF e SR. (b) 585 na borda com SR. (c) 585 no centro com SR. (d) 555777 no centro com SF. (e) 55557777 no centro com SR e SF. (f) 55557777 extenso. (g) 555777 na borda. (h) 585 na borda. . . . .	65

4.4	Estrutura da fita de carbono com defeitos de SW. Os valores de energia referem-se a variação de energia em relação a fita pura. As ligações hachuradas são equivalentes àquelas que foram rotacionadas para produzir o defeito SW. (a) defeito no centro da fita. (b,c) defeitos na região intermediária entre o centro e a borda. (d,e) defeito na borda da fita. . . . .	66
4.5	A evolução dos defeitos considerando as energias mostradas na figura 4.3. Os rótulos de (a-h) referem-se as estruturas da figura 4.3, rotuladas com estas mesmas letras. . . . .	95
4.6	Estrutura da fita usada no cálculo de transporte. A região desbotada representa a região de eletrodo. . . . .	96
4.7	A bandas de energia das estruturas da figura 4.3 com os eletrodos (os rótulos mostrados aqui correspondem as estruturas da figura citada). . . .	96
4.8	Curvas de transmissão e de DOS das estruturas estudadas neste trabalho (as linhas cheias são de spin $\alpha$ e a tracejada são de spin $\beta$ ). A letras de (a) a (h) referem-se as estruturas da figura 4.3. . . . .	97
4.9	A LDOS da fita pura e de algumas fitas com defeitos no valor de $E = 0$ . Aqui, as letras (b), (c) e (d) correspondem as estruturas (a), (e) e (h) da figura 4.3. As duas superfícies são calculadas nos valores de $0, 2meV/Bohr^3$ e $0, 1meV/Bohr^3$ , correspondendo as cores verde e vermelho, respectivamente. O lado esquerdo da figura são os estados $\alpha$ e a direita temos os estados $\beta$ . . . . .	98
4.10	As fitas de carbono de 24 átomos na célula unitária e com a divacância combinada com o defeito SW: (a) no centro, (b) entre o centro e a borda e (c) na borda. . . . .	99
4.11	Curvas de transmitância das fitas puras nas bases DZP (azul) e SZ (vermelha). . . . .	99
4.12	(a) estrutura da célula unitária. De (b) a (g) temos a PDOS correspondente aos átomos 1 ao 6 de (a). A PDOS é mostrada para 3 bases, a DZP, a SZ e a base que construímos combinando DZP com SZ. Na nova base, os átomos 1, 2 e 4 são representados na base DZP enquanto os outros são representados na base SZ. . . . .	100

- 4.13 As fitas de carbono usadas para o estudo de base misturada (DZP+SZ). A região sombreada representa os eletrodos e identificamos também os átomos de carbono descritos com a base SZ. (a) Uma fita de carbono com uma impureza de boro. (b) Uma fita de carbono com o defeito 585 na borda da fita. (c) Uma fita larga (possui o dobro do tamanho das outras fitas estudadas) de carbono com um defeito do tipo divacância combinado com Stone Wales. . . . . 101
- 4.14 (a) As curvas de transmitância de fitas com impureza de boro. O rótulo “NB”, refere-se a uma base misturada, onde consideramos um *Energy Shift* de 50 meV para construção das bases DZP e SZ. No caso do rótulo “NBA”, usamos um *Energy Shift* de 50 meV e 850 meV para construir as bases DZP e SP, respectivamente. (b) Curvas de transmitância da fita de carbono com o defeito estrutural mostrado na 4.13(b). (c) A transmitância da estrutura da figura 4.10(a). (d) A transmitância da estrutura da figura 4.10(b). (e) A transmitância da estrutura da figura 4.10(c). . . . . 102
- 4.15 O cálculo da LDOS (densidade de estados projetada no espaço) entre as energias de  $-0,02$  eV e  $+0,02$  eV. As isosuperfícies foram plotadas no valor de  $5 \times 10^{-5} \text{ eV/Bohr}^3$ . (a) A fita com o defeito no centro. (b) A fita com o defeito entre o centro e a borda. (c) A fita com o defeito na borda. A cor vermelha(azul) representa os estados de *spin*  $\alpha(\beta)$ . . . . . 103
- 4.16 Estados localizados na fita com o defeito entre o centro e a borda( $16 \times 10^{-5} \text{ eV/Bohr}^3$ ). . . . . 104
- 4.17 A corrente nas fitas largas com os defeitos no (a) centro, (b) entre o centro e a borda, (c) na borda. . . . . 104
- 5.1 A estrutura dos fios e das fitas. (a) mostra a célula unitária considerada e regiões de corte para produção de fios (partes sombreadas). (b) Outras regiões de corte para produção de fios. (c) e (d) mostram os fios produzidos pelo tipo de corte mostrado em (a) e (b), respectivamente. . . . . 108



- 5.2 Estudo do comprimento das ligações nos fios de carbono. O termo ligações, rotulado por valores numéricos, representam as ligações numeradas na figura 5.1(d). Acima/Abaixo temos os fios com um número par/ímpar de átomos na cadeia linear. . . . . 110
- 5.3 O nosso modelo aplicado a situação de 13 átomos. Há 7 configurações, onde destacamos os carbonos insaturados com a cor vermelha. Os números acima da figura representam o rótulo das ligações. . . . . 111
- 5.4 Histogramas de comparação entre os comprimentos de ligações calculados com DFT e os calculados com o nosso modelo. Os números que identificam as ligações são semelhantes aqueles mostrados na figura 5.3. . . . . 112
- 5.5 A estrutura do fio de 13 átomos com o destaque dos átomos descritos com a base SZ em vermelho. São mostrados também as curvas de corrente e de transmissão para os *spins* up ( $\alpha$ ) e down ( $\beta$ ). . . . . 116
- 5.6 Curvas de transmitância calculadas com o TRANSIESTA. O índices  $\alpha$  e  $\beta$ , representam os *spins* up e down. Em cima/baixo, temos os fios com um número ímpar/par de átomos. . . . . 118
- 5.7 (a) Condutância dos fios simulados calculada para o valor de bias de 0,2 V. (b) A DOS do fio com 13 átomos. (c) e (d) A LDOS do fio com 13 átomos nas faixas de -0,2 eV a 0,2 eV e de -0,7 eV a -0,3 eV, respectivamente. Na LDOS, Vermelho representa spin  $\alpha$  e azul spin  $\beta$  e os valores das isos são de  $2 \times 10^{-3}$  eV/Bohr<sup>3</sup>. . . . . 120
- 5.8 Os valores das polarização nos átomos insaturados calculados com o SIESTA e o nosso modelo. Note que consideramos apenas os átomos rotulados por números ímpares, porque no nosso modelo são estes os insaturados, ver figura 5.3. . . . . 122
- 5.9 Densidade de estados projetada nos átomos (PDOS). A esquerda(direita) temos o fio de 13(12) átomos. Os rótulos dos átomos vai de 1 a 7 e correspondem aos átomos mostrados em 5.1 . . . . . 123

- 5.10 A LDOS para os fios de 13 e 12 átomos, correspondendo as colunas da esquerda e direita, respectivamente. (a) e (g) representam a LDOS para a faixa de energia de -6 eV a -1 eV. (b) e (h) corresponde a faixa de -5,55 eV a -5,16 eV, (c) e (i) a faixa de -5,15 eV a -4,68 eV, (d) e (j) a faixa de -4,52 eV a -3,98 eV, (e) e (k) a faixa de -3,95 eV a -2,24 eV, (f) e (l) a faixa de -2,24 eV a -1,36 eV. O valores da isosuperfície é de  $3 \times 10^{-3}$  eV/Bohr<sup>3</sup>. . . . . 126
- 5.11 As curvas de COOP calculados para os fios de 13 e 12 átomos (esquerda e direita, respectivamente). Os átomos do fio são numerados segundo a figura 5.7. . . . . 129
- 5.12 (a) a molécula de acetileno com os orbitais  $P_z$ . (b) a molécula de etino com dois orbitais:  $P_y$  e  $P_z$ . . . . . 132
- 5.13 A construção dos orbitais moleculares em cadeias de hidrocarbonos simples. A linha cheia e vermelha representa a função de onda da equação 5.4. A parte sombreada sobre os orbitais  $P_z$  corresponde a parte positiva da função de onda. (a) e (b) corresponde ao  $C_2H_4$ . (c) a (e) corresponde ao  $C_3H_5$ . (f) a (i) corresponde ao  $C_4H_6$ . Os hidrogênios são omitidos, por simplicidade. A seta indica os orbitais mais energéticos. . . . . 133
- 5.14 A DOS calculada com a DFT para a cadeia de  $C_{12}H_2$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (todos estão ocupados com 2 elétrons). . . . . 136
- 5.15 A DOS calculada com a DFT para a cadeia de  $C_{13}H_2$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (quase todos estão preenchidos com 2 elétrons, o orbital relacionado ao pico 4 está semipreenchido). . . . . 138
- 5.16 A LDOS para os fios de 12 e 13 átomos ligados a fitas de grafeno. As faixas de energia usadas para o fio de 12 átomos foram: (a) -4,52 a -3,98; (b) -3,50 a -3,21; (c) -2,50 a 2,21; (d) -1,50 a -1,00. As faixas de energia usadas para o fio de 13 átomos foram: (a) -3,80 a -3,10; (b) -2,80 a -2,10; (c) -1,80 a -1,00; (d) -0,70 a -0,20. . . . . 140

---

B.1	Os comprimentos das ligações dos fios com um número par de átomos na cadeia. As curvas pontilhadas em preto representam as funções definidas na equação B.3. . . . .	149
C.1	Representação de contornos de ordenamento temporal na situação de não equilíbrio. . . . .	159
D.1	A teoria do orbital molecular aplicada a uma estrutura com 12 átomos. Quanto maior o número de nós da função seno, maior será a energia do orbital. . . . .	177
D.2	A DOS calculada com a DFT para a cadeia de $C_{12}H_{14}$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (todos estão ocupados com 2 elétrons). . . . .	178
D.3	A teoria do orbital molecular aplicada a uma estrutura com 13 átomos. Quanto maior o número de nós da função seno, maior será a energia do orbital. . . . .	179
D.4	A DOS calculada com a DFT para a cadeia de $C_{13}H_{15}$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (quase todos estão preenchidos com 2 elétrons, o orbital relacionado ao pico 4 está semipreenchido). . . . .	180

## Lista de Tabelas

- 2.1 Tabela comparativa dos resultados obtidos com a nossa implementação (rotulados por “RYO”) e os obtidos por Nalewajski e Mrozek (rotulados com “N-M”). . . . . 40
- 4.1 Anisotropia de *spin* calculada com a equação 4.3 e no nível de Fermi ( $E_F$ ). Os rótulos de (a) até (h) estão relacionados com as estruturas da figura 4.3. 76
- 4.2 A tabela mostra a quantidade de estados  $L_S^{\alpha/\beta}(L_i, L_f)$ , veja a equação (4.6), na faixa de valores especificada pela primeira coluna e para as três fitas com defeitos. As faixas  $[L_i, L_f]$ , assim como os valores mostrados nas colunas  $\alpha$  e  $\beta$ , estão em unidades de  $eV/Bohr^3$ . . . . . 91
- 5.1 Os valores das multiplicidades para os fios estudados neste trabalho. . . . . 131
- A.1 Os valores do comprimento de ligação calculados com o SIESTA e o nosso modelo. Aqui, consideramos as ligações até o  $n/2$  átomo da LAC. Os valores do nosso modelo foram calculados com a equação 5.1. O rótulo ligações representam os valores numéricos mostrados na figura 5.1(d). Observe que consideramos apenas as cadeias lineares com um número ímpar de átomos. 146
- A.2 Os número de ocorrências de certo tipo de ligação, C–C ou C≡C. As ”Ligações”, representam as ligações rotuladas na 5.1(d). Consideramos ligações até o  $n/2$  átomo da LAC. Observe que consideramos apenas as cadeias lineares com um número ímpar de átomos. . . . . 147
- B.1 Tabela com os valores de  $\eta$  calculados com o procedimento descrito neste apêndice. O  $N_p$  denota o número de possibilidades com o carbono insaturado. 150
- B.2 Tabela com os valores de polarização  $\xi_x$  dos átomos rotulados com x (são os carbonos insaturados). . . . . 152

---

B.3 Tabela com os valores de polarização $\xi_x$ dos átomos rotulados com x e calculados com o SIESTA. . . . .	152
--	-----

## Objetivo e Justificativa

O objetivo desta tese é o estudo das novas estruturas de carbono, nanofios e nanofitas, com métodos teóricos e numéricos baseados nas teorias do funcional da densidade (DFT) e de funções de Green fora do equilíbrio (NEGF). Atualmente, estas duas teorias são bastante utilizadas no estudo de estruturas, pois conseguem descrever as propriedades físicas de diferentes materiais. Como toda teoria, existem casos que não são descritos satisfatoriamente e ajustes são feitos para obter uma abordagem mais geral. Com a união das duas teorias, espera-se que seja possível descrever o comportamento de mais materiais e diferentes propriedades físicas, tais como as ópticas e de transporte. Começaremos estudando as teorias em separado e depois como combiná-las. Após isso, realizaremos os cálculos numéricos com os pacotes disponíveis. O estudo mais aprofundado das rotinas numéricas implementados nestes pacotes também será feito para o ajuste ao nosso caso e para possíveis implementações futuras. Os resultados obtidos dos nossos cálculos serão comparados com os disponíveis na literatura.

# Capítulo 1

## Introdução

Nas últimas décadas, o novo material conhecido como grafeno despertou o interesse de diversos grupos de pesquisas por causa dos trabalhos de Novoselov e colaboradores, relatando as propriedades físicas de filmes finos de grafeno a temperatura ambiente [1, 2], veja a figura 1.1. Os filmes de grafeno são construídos sobre uma superfície de  $SiO_2$ . A variação do potencial  $V_g$  permite controlar o fluxo de portadores de cargas através do dispositivo, como mostra a figura 1.1(c). Ao aplicar um campo magnético sobre o dispositivo, é possível ver variações na condutividade, figura 1.1(d), mostrando uma alteração grande nas propriedades do dispositivo. Essa mudança está relacionada com o efeito Hall quântico e ocorre porque os elétrons se comportam como se tivessem massa próxima de zero. Portanto, atualmente é possível construir os mais variados arranjos experimentais com o grafeno, tais como os transistores.

Em paralelo ao avanço experimental, o avanço do hardware dos computadores possibilita o estudo teórico do grafeno com métodos quânticos mais refinados, como por exemplo, a teoria do funcional da densidade (DFT - density functional theory) que utilizaremos nesta tese. Atualmente, milhares de trabalhos relacionados ao estudo do grafeno foram publicados, mostrando o interesse e a importância deste material para nanoeletrônica [6, 7], justificando o prêmio Nobel de física de 2010 ao grupo de Novoselov e Geim [8].

O interesse neste novo material, deve-se a necessidade de avanço dos dispositivos eletrônicos. A melhoria desses componentes tecnológicos sempre estiveram atrelados a miniaturização dos transistores que os compõem. Como exemplo, citamos o processador dos computadores de mesa cujo tamanho dos transistores em seu interior tem sido usado para estabelecer o nível do avanço na capacidade de processamento. Basicamente, fazer transistores menores possibilita mais deles num pequeno espaço de circuito e um aumento de sua frequência de operação. Entretanto, a miniaturização dos transistores está cada vez mais difícil, indicando que esta técnica de avanço da performance esta chegando a seu limite [9]. Há um consenso que isso indica o limite do uso do silício como material

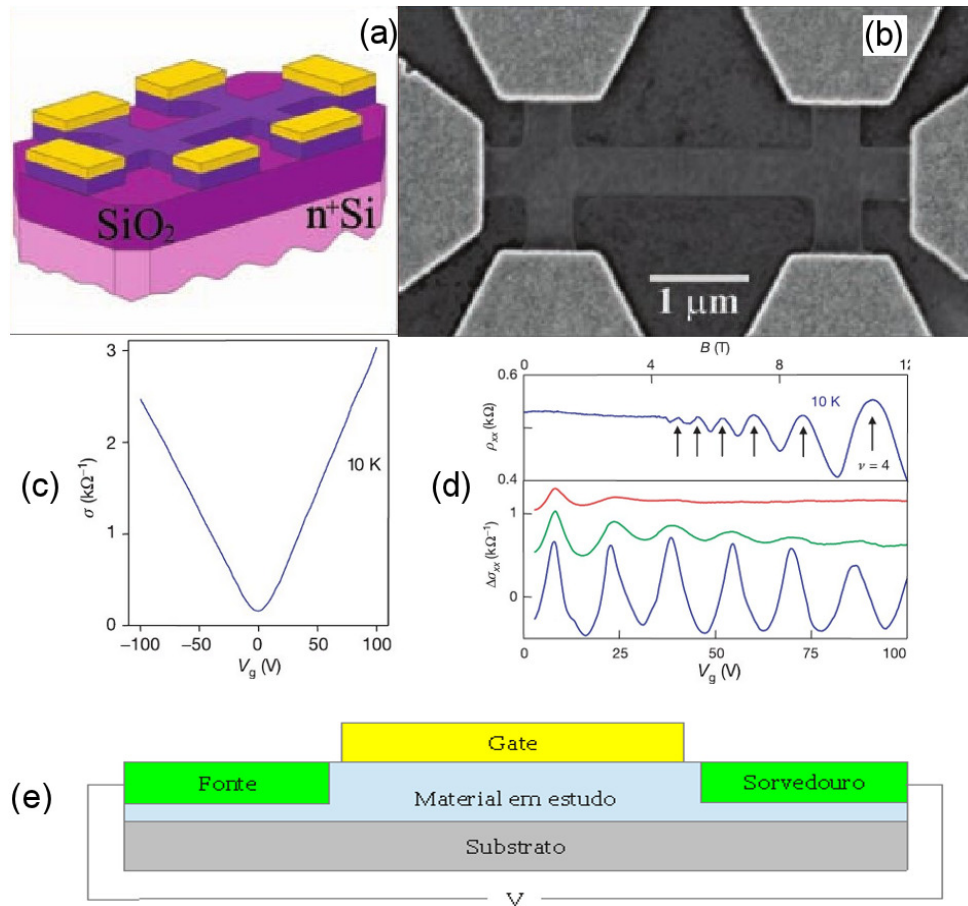


Figura 1.1: (a) A Figura esquemática do dispositivo experimental construído com o grafeno. (b) Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura no dispositivo com grafeno. (c) Condutividade no dispositivo em relação a voltagem na temperatura de 10K. (d) A variação da resistência em função do campo magnético aplicado (figura de cima) e a variação da condutância em função da voltagem (figura de baixo). As figuras foram retiradas das referências [1,2]. (e) A representação esquemática de um transistor simples.

base para eletrônica, mostrando a necessidade de buscar um novo material para manter o avanço da performance dos dispositivos eletrônicos. Dentro deste contexto, surge o grafeno como um material promissor para substituir o silício [9, 10], pois apresenta uma estrutura fina e planar com uma alta condução eletrônica, propriedades estas decorrentes de sua natureza quântica [11, 12].

Nos últimos anos, vários artigos teóricos e experimentais em periódicos de grande relevância abordaram o uso do grafeno como dispositivo [9, 13, 14], os chamados FET (field effect transistor - transistor por efeito de campo), mostrando que é possível fazer transistores com o grafeno. Nos próximos anos, há a perspectiva de um grande esforço para torná-lo viável para este uso. O transistor é composto por 3 elementos básicos,



veja a figura 1.1(e): uma fonte, um sorvedouro de cargas e um meio sob a influência de um potencial  $V_g$  (potencial de porta, *gate* em inglês). Neste sistema, a região de *gate* exerce um potencial  $V_g$  para controlar a condutividade da região entre a fonte e o sorvedouro de elétrons, possibilitando realizar operações lógicas.

Estes dispositivos também devem ter uma resposta rápida e para isso a região sob a influência do  $V_g$  deve ser pequena e os portadores de carga devem ter uma alta velocidade (aqui entra a alta condutividade do grafeno). Quantitativamente, o que é desejado nos FETs para operações lógicas é uma alta razão  $I_{on}/I_{off}$ , onde *on* e *off* designam a presença e ausência do  $V_g$ , respectivamente. Esta razão surge porque a corrente do sistema depende da largura do *bandgap* (uma possível tradução seria hiato), controlada pelo potencial externo. No caso de estruturas de grafeno, estes *bandgaps* aparecem por causa de deformações mecânicas [15], da formação de nanofitas [16] e da quebra de simetria em bicamadas de grafeno pela ação do potencial externo [6, 17–22]. Devemos ressaltar ainda que estes transistores têm o potencial de operar na frequência de *gigahertz* [13]. Todos estes estudos experimentais do grafeno tornaram-se possíveis graças ao desenvolvimento de novos métodos de produzi-los: o processo de esfoliação convencional do grafite e o crescimento epitaxial sobre carbeto de silício [23] e substratos metálicos [24].

As folhas de grafeno apresentam uma estrutura hexagonal, veja a figura 1.2(a). Logo, a estrutura pode apresentar defeitos estruturais naturais ou induzidos [3, 9, 25–28]. No caso das vacâncias, a figura 1.2 mostra alguns defeitos que podem ser encontrados no grafeno. Estes defeitos podem tornar o grafeno metálico e até com uma polarização magnética [4, 29–31], pois estes defeitos afetam bastante os estados por causa do rearranjo das ligações químicas.

A forma do dispositivo na figura 1.1(a,b), sugere o uso de fitas de grafeno. Na nossa discussão anterior, sobre transistores, comentamos que há a necessidade de torná-los menores e por isso a borda deve ter papel importante nas propriedades de fitas mais estreitas. Sobre estas bordas, podemos ter as chamadas *armchair* ou *zigzag*, veja a figura 1.3. Neste caso, estudos teóricos mostram uma grande influência da borda *armchair* na estrutura eletrônica destas fitas, fazendo com que as mesmas sejam semicondutoras [5, 18, 32], em acordo com experimentos [16]. No caso de fitas de borda *zigzag*, estas apresentam magnetismo e são metálicas [33]. Nesta tese, mostraremos que as vacâncias afetam bastante as propriedades destas fitas mudando drasticamente o transporte eletrônico, introduzindo inclusive uma anisotropia de spin na probabilidade de transmissão dos elétrons [32].

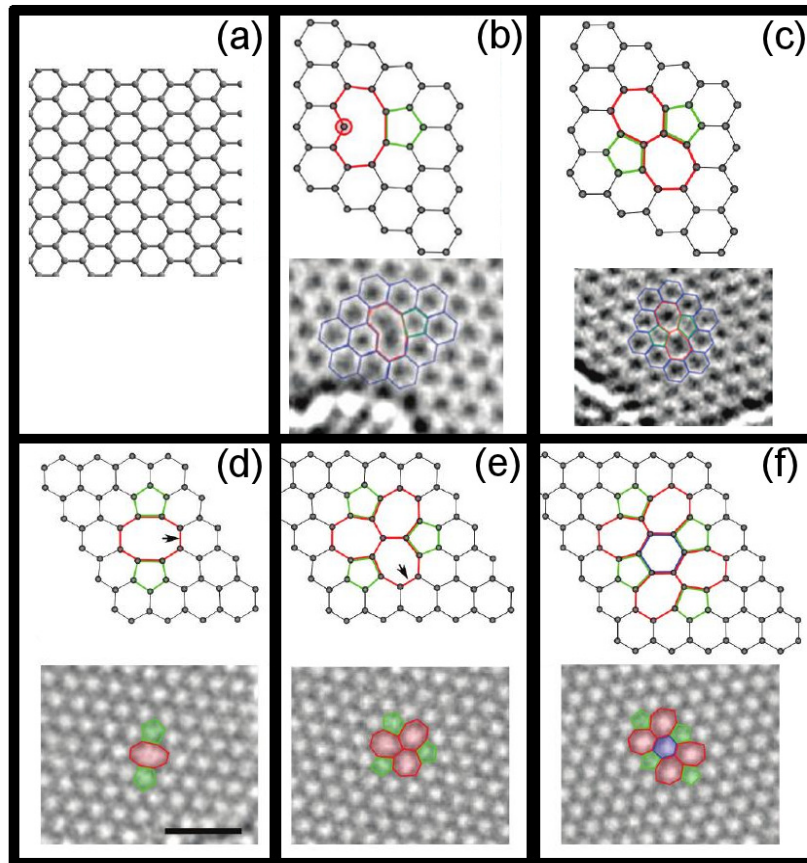


Figura 1.2: (a) A estrutura do grafeno sem defeitos. (b) A monovacância no grafeno. (c) A vacância combinada com Stone Wales. (d) Uma vacância dupla (divacância). (e) A divacância combinada com 1 Stone Wales. (f) A divacância combinada com 2 Stone Wales. As fotos foram feitas com microscopia de transmissão [3].

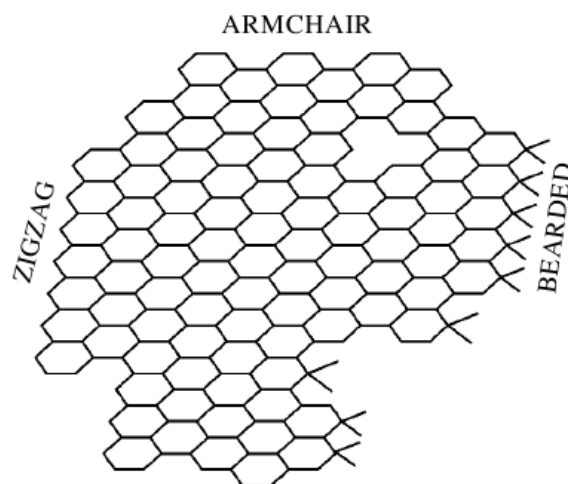


Figura 1.3: A representação de uma folha de grafeno com alguns defeitos estruturais [4].

Além das fitas, atualmente é possível produzir fios de carbono [26, 27, 34]. Alguns trabalhos teóricos estudaram as propriedades eletrônicas dos fios [35–41]. Estes

trabalhos indicam que os fios apresentam propriedades magnéticas e boa condutividade dependentes do número de átomos nos fios da cadeia. Um número par de átomos no fio gera um comportamento não magnético e diminui a condutividade. Um número ímpar de átomos gera o comportamento oposto do fio par. Esse comportamento não possui uma explicação definida e conclusiva, possibilitando várias interpretações, tais como as oscilações de Fridel [42]. Além disso, o comprimento das ligações apresenta valores que variam ao longo da cadeia, oscilando entre valores maiores e menores de forma alternada. Por causa deste comportamento, muitos autores tem associado estas estruturas aos cumulenos ( ligações do tipo  $-C = C-$ ) e aos poli-inos ( $-C \equiv C-$ ). Aqui, tentaremos fornecer uma explicação baseada na análise das propriedades eletrônicas destes fios.

Nesta tese, usamos a DFT para para estudar fitas de grafeno com defeitos estruturais e fios de carbono. Como mostrado na figura 1.2, é possível encontrar as vacâncias e o defeito de Stone Wales (consiste na rotação em  $90^\circ$  de uma ligação entre carbonos) no grafeno. Nosso interesse foi o de investigar como estes defeitos interagem com a borda das fitas e quais são os defeitos que se mantem estáveis na estrutura da fita. Isso é feito pelo estudo da energia total. A seguir, passamos para o estudo de transporte quântico (corrente elétrica) usando a teoria de funções de Green fora do equilíbrio combinada com a DFT. Estudamos também as propriedades eletrônicas e estruturais dos fios de carbono, onde fizemos a análise da densidade de estados (DOS), da estrutura e das curvas de transporte.

A DFT é bem sucedida na descrição de diferentes materiais. Como exemplo, podemos citar a descrição do magnetismo observado em grafite [30]. Outro exemplo, é a descrição das ligações de fios metálicos [43]. Com os devidos cuidados, é possível descrever a energia de ligação de uma molécula com uma superfície metálica [44]. No caso do grafeno, os defeitos previstos pelo DFT são encontrados experimentalmente no grafeno [3]. Existem outros métodos teóricos importantes e mais simples, como o *tight binding*. Normalmente, estes métodos requerem alguma parametrização com os resultados experimentais ou com os resultados de métodos teóricos mais precisos, que é o caso do DFT. Logo, o DFT consegue prever e descrever resultados experimentais, justificando o nosso interesse em usá-lo para o estudo de defeitos em estruturas de carbono. Existem vários pacotes com o DFT implementado. Dentre estes, escolhemos o pacote SIESTA por ser o mais rápido para sistemas moleculares e planares, devido ao uso de bases localizadas, abordaremos esta vantagem no capítulo sobre DFT.

Do ponto de vista do transporte, é possível descrever a condução eletrônica em pequenas moléculas através de cálculos de primeiros princípios, mostrando uma boa concordância com os resultados obtidos por experimentos [45]. Com o avanço das técnicas experimentais, mais dados sobre estruturas estão disponíveis para o ajuste dos cálculos de transporte [46]. Neste contexto, a teoria de funções de Green pode ser combinada com a DFT para o estudo das propriedades ópticas e de transporte dos materiais [47]. A teoria de funções de Green é compatível com a mecânica quântica e possibilita uma teoria de perturbação, facilitando a inclusão de novas interações (seja magnética, óptica, térmica, etc) entre partículas. As outras teorias disponíveis para o estudo das propriedades ópticas e de transporte são baseadas em métodos semiclássicos e por isso não são adequadas para o uso com a DFT. Nesta tese, discutiremos mais sobre o uso desta teoria no capítulo 2.

Dividimos a tese em metodologia teórica e em resultados. Na parte de teoria, temos os capítulos 2 e 3. No capítulo 2, abordaremos a teoria da DFT e algumas implementações computacionais relacionadas com a mesma. No capítulo 3, mostraremos a teoria de funções de Green e a relacionaremos com a DFT. A seguir, na parte de resultados, e nos capítulos 4 e 5 abordaremos as fitas e os fios de carbono, respectivamente. No caso das fitas, estudamos como as divacâncias ou vacâncias duplas, alteram as propriedades das fitas. No caso dos fios, abordamos o problema da oscilação das propriedades em função da paridade, este estudo será feito para vários tamanhos de fios. Alguns dos resultados obtidos de nossos estudos foram deixados no apêndice, pois achamos que poderiam prejudicar a leitura da tese. Além disso, incluímos algumas demonstrações de equações da teoria de funções de Green considerando bases não localizadas, pois não são encontradas em detalhe na literatura.

## Capítulo 2

# A teoria do funcional da densidade (DFT)

Neste capítulo, faremos uma breve apresentação sobre o formalismo da Teoria do Funcional da Densidade, conhecida também como DFT (*Density Functional Theory*), proposta em 1964 por Walter Kohn e colaboradores [48]. Um dos problemas mais importantes em física, é resolver a equação de Schrödinger para diferentes sistemas. Entretanto, na maioria das vezes é impossível resolver esta equação exatamente. O DFT surge como uma alternativa, facilitando a solução desta equação. No decorrer da última década, os bons resultados do DFT na solução da equação de Schrödinger, fez aparecer vários pacotes baseados neste formalismo, sendo portanto bastante popular.

Neste formalismo, são feitas várias considerações. Uma delas é a aproximação de Born-Oppenheimer, que nos permite separar a parte eletrônica da parte de caroço (*core electrons*) (elétrons internos e o núcleo positivo) na equação de Schrödinger. Desta forma, temos que resolver apenas a parte dos elétrons responsável pelas ligações químicas e as propriedades dos materiais. Essa separação nos permite também descrever o problema de muitos corpos usando a densidade eletrônica como variável básica, no lugar da função de onda, segundo os teoremas de Hohenberg-Kohn [48].

O uso da densidade eletrônica como variável básica simplifica nosso problema, mas a solução da equação de Schrödinger ainda é difícil por causa da interação entre os elétrons. Então, é feito um mapeamento do sistema interagente num sistema de elétrons não-interagentes, segundo os trabalhos de Kohn e Sham [49]. Basicamente, reescrevemos o Hamiltoniano do sistema de forma a representar a situação de elétrons não interagentes e as interações são incluídas em um potencial efetivo que inclui os chamados termos de **correlação e troca**.

O potencial efetivo visto pelas partículas não interagentes tem vários termos, sendo o termo de correlação e troca o mais difícil de ser tratado [50]. Este termo contém aproximações, contribuições quânticas, relativísticas, e correções necessárias para des-

criação das propriedades do sistema de elétrons interagentes. O procedimento de Kohn e Sham é exato, então as aproximações do método estão na definição do potencial de correlação e troca [51]. Por este motivo, este termo é muito importante e até hoje é objeto de estudo. Caso um dia seja encontrado um modo exato de definir este termo, toda a teoria do DFT até Kohn e Sham será exata.

O sistema completo de elétrons não interagentes pode ser resolvido com métodos computacionais. Entretanto, estes métodos exigem um alto custo computacional. Afim de diminuir este custo, várias aproximações são usadas e dentre elas destacamos o uso de pseudopotenciais [52–54]. Nas seções seguintes, abordaremos a teoria da DFT usada atualmente de forma geral.

## 2.1 A densidade como variável básica e o Hamiltoniano não interagente

Ao tratar um sistema físico composto por elétrons e núcleos, precisamos determinar seu Hamiltoniano para poder escrever a equação de Schrödinger e assim determinar, entre outros observáveis, a sua energia total  $E$ , e sua função de onda  $\Psi(\vec{r})$ . O Hamiltoniano tem componentes que referem-se a todas as interações possíveis no sistema:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{N-e} + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e}, \quad (2.1)$$

onde  $\hat{T}_N$  é a energia cinética dos núcleos,  $\hat{V}_{N-N}$  é o potencial de interação entre os núcleos,  $\hat{V}_{N-e}$  é o potencial de interação entre os elétrons e núcleos,  $\hat{T}_e$  é a energia cinética dos elétrons e  $\hat{V}_{e-e}$  é o termo de interação entre os elétrons.

A massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons. Lembrando da inércia, qualquer mudança nas posições dos núcleos é fortemente sentida pelos elétrons, já uma mudança na posição dos elétrons não afetará da mesma forma o movimento dos núcleos. Assim, fazemos a aproximação de que os núcleos afetam os elétrons como se fosse um potencial externo. Isso nos permite separar o Hamiltoniano em uma parte nuclear e uma parte eletrônica:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{nuc}, \quad (2.2)$$

onde consideramos o  $\hat{V}_{N-e}$  como um potencial externo aplicado aos elétrons e

está dentro de  $\hat{H}_{ele}$ . Desta forma, podemos resolver cada parte separadamente e escrever a equação da parte eletrônica como:

$$\hat{H}_{ele}\psi^{ele}(\vec{r}_i; \sigma_i) = E\psi^{ele}(\vec{r}_i; \sigma_i), \quad (2.3)$$

com

$$\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.4)$$

onde  $\hat{V}_{ext}$  é o potencial externo ao sistema eletrônico, que contém a interação dos elétrons com os núcleos do sistema, e pode também conter potenciais elétricos, magnéticos, deformação mecânica e outros.

Os termos  $\hat{T}_e$  e  $\hat{V}_{e-e}$  da equação (2.4) dependem apenas do Laplaciano ( $\nabla^2$ ) e da distância relativa entre os elétrons, respectivamente, estes termos são os mesmos para qualquer sistema. Então, a determinação do potencial externo permite escrever o Hamiltoniano  $\hat{H}_{ele}$  de maneira unívoca.

O procedimento de separação do Hamiltoniano corresponde a aproximação de Born-Oppenheimer e permite que trabalhem apenas com a parte eletrônica. Logo, a função de onda  $\psi(\{\vec{r}_i; \sigma_i\})$  que consideramos agora é a da nuvem eletrônica. Esta função depende das coordenadas de spin e das coordenadas espaciais de cada um dos  $N$  elétrons do sistema, ou seja, esta função depende de  $4N$  coordenadas ao todo.

Os teoremas de Hohenberg e Kohn nos asseguram que podemos utilizar a densidade eletrônica como variável básica para o tratamento do sistema [48]. Isto simplifica o problema, uma vez que a densidade é uma função escalar de três coordenadas apenas (quatro se contarmos o spin), bem mais fácil de ser trabalhada do que uma função de  $4N$  coordenadas.

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que, se encontrarmos a densidade exata do estado fundamental, poderemos determinar univocamente o potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  sentido pelos elétrons. Assim, determinaremos também univocamente o Hamiltoniano, a energia total do sistema e sua função de onda do estado fundamental. Esquemáticamente, temos:

$$\rho_o \longrightarrow \hat{V}_{ext} \longrightarrow \hat{H} \longrightarrow \text{Observáveis}. \quad (2.5)$$

Este teorema nos permite usar a densidade eletrônica como variável básica e podemos escrever o funcional da energia (desconsiderando o spin, por simplicidade) como:

$$E_o[\rho_o] = T[\rho_o] + V_{ee}[\rho_o] + V_{ext}[\rho_o]. \quad (2.6)$$

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn estabelece que uma densidade eletrônica diferente daquela do estado fundamental fornecerá uma energia maior que a energia do estado fundamental:

$$E[\rho_o] < E[\rho]. \quad (2.7)$$

Esta conclusão deve-se ao primeiro teorema de Hohenberg e Kohn e a equação (2.6).

Toda esta teoria foi exposta considerando-se sistemas não-degenerados, mas é possível estender os teoremas de Hohenberg-Kohn para sistemas degenerados e também para os sistemas com *spins*. Os teoremas de Hohenberg-Kohn fornecem uma forma prática bastante útil para o tratamento do problema de muitos corpos, nos permitindo escrever as grandezas importantes em função da densidade eletrônica, mas não nos diz como resolver a equação de Schrödinger de forma prática.

A equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos trata de muitos elétrons interagentes, o que faz com que o problema seja extremamente difícil de ser resolvido, mesmo com a simplificação introduzida pelos teoremas de Hohenberg e Kohn. O formalismo de Kohn e Sham nos permite tratar, em princípio exatamente, os sistemas de muitos corpos usando como artifício o mapeamento do sistema de elétrons interagentes em um sistema de elétrons não-interagentes entre si, se movendo sob a ação de um potencial efetivo. Este mapeamento consiste em uma reorganização dos termos existentes no Hamiltoniano para que possamos escrevê-lo como:

$$\hat{H} = \hat{T}_{KS} + \hat{V}_{KS}, \quad (2.8)$$

onde  $\hat{T}_{KS}$  é o termo de energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e  $\hat{V}_{KS}$  é o potencial efetivo de Kohn-Sham, que definiremos mais adiante.

A energia referente a equação (2.8) pode ser encontrada através da densidade:

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho] + U_H[\rho] + V_{ext}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.9)$$

onde o termo  $T_{KS}[\rho]$  representa a energia cinética de um gás de elétrons não interagente e  $V_{ext}[\rho]$  é a soma de todos os potenciais externos ao sistema eletrônico (devido a eventuais



campos elétricos e magnéticos, além do potencial criado pelos núcleos do sistema).  $U_H[\rho]$  é o termo Coulombiano clássico de interação entre os elétrons (termo de Hartree) e  $E_{xc}[\rho]$  é o termo de correlação e troca, que contém as contribuições quânticas que não sabemos, em princípio, escrever de maneira exata. Por isso, temos que fazer aproximações para o termo  $E_{xc}[\rho]$  a fim de que possamos efetuar os cálculos.

No sistema de elétrons não interagentes, temos que resolver uma equação de Schrödinger para cada um dos  $N$  elétrons do sistema:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_{KS}\right)\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.10)$$

onde  $\phi_i(\vec{r})$  são auto-funções para os elétrons não interagentes individuais, e são chamadas de orbitais. O termo  $\hat{V}_{KS}$  é definido segundo a equação 2.9 como:

$$\hat{V}_{KS} = \hat{U}_H[\rho] + \hat{V}_{ext}[\rho] + \hat{V}_{xc}[\rho] \quad (2.11)$$

Cada orbital é uma auto-função que corresponde ao  $i$ -ésimo elétron, escrevemos a densidade eletrônica total do sistema como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.12)$$

A equação (2.10) é chamada de equação de Kohn-Sham e é mais simples de resolver do que o problema correspondente de muitos corpos. Esta equação precisa do cálculo de potenciais que dependem da densidade definida pelas funções de onda de elétrons não interagentes. Como a princípio não temos estas funções, precisamos recorrer a um processo autoconsistente para solução da equação de Kohn-Sham, como mostrado na Figura 2.1. Este processo é necessário para que encontremos a densidade eletrônica e o potencial do problema, já que existe uma relação entre eles. Vimos, anteriormente, que o potencial é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, portanto o potencial fica determinado, completa e univocamente, se temos a densidade eletrônica.

Neste esquema, escolhemos uma densidade inicial  $\rho_{i-1}$  para determinar o potencial  $V_{KS}$  e resolver a equação (2.10). A solução desta equação nos fornece uma nova densidade  $\rho_i$  ( equação (2.12) ). Comparamos a densidade  $\rho_i$  com a densidade inicial  $\rho_{i-1}$  para observar se elas não diferem entre si por mais que um certo parâmetro de tolerância que definimos. Caso isso seja verdadeiro, determinamos a densidade eletrônica do estado fundamental que queríamos, e o problema está resolvido. Caso contrário, devemos propor

uma nova densidade inicial  $\rho_{i+1}$ , que pode ser escrita, por exemplo, como uma combinação linear da forma:

$$\rho_{i+1} = \rho_i - \alpha\rho_{i-1}, \quad (2.13)$$

onde  $\alpha$  é um parâmetro para a mistura das densidades. Com esta nova densidade, repetimos o processo até obtermos  $\rho_i = \rho_{i-1}$ .

## 2.2 O termo de correlação e troca

Toda a teoria mostrada na seção anterior é formalmente exata, mas não podemos utilizá-la a menos que tenhamos o conhecimento do termo de correlação e troca,  $E_{xc}$ , que obtivemos em (2.11). Até o presente momento, entretanto, não há uma forma fechada para este termo, nos levando a procurar aproximações para ele. Duas aproximações muito usadas, dentre as várias existentes na literatura, são conhecidas como LDA (*Local Density Approximation* - Aproximação de Densidade Local) e GGA (*Generalized-Gradient Approximation* - Aproximação de Gradientes Generalizados).

Antes de apresentar as aproximações LDA e GGA, discutiremos um pouco sobre a energia de correlação e troca,  $E_{xc}$ . Havíamos mencionado anteriormente que este termo carrega as contribuições quânticas do nosso problema. Observando a equação (2.9),

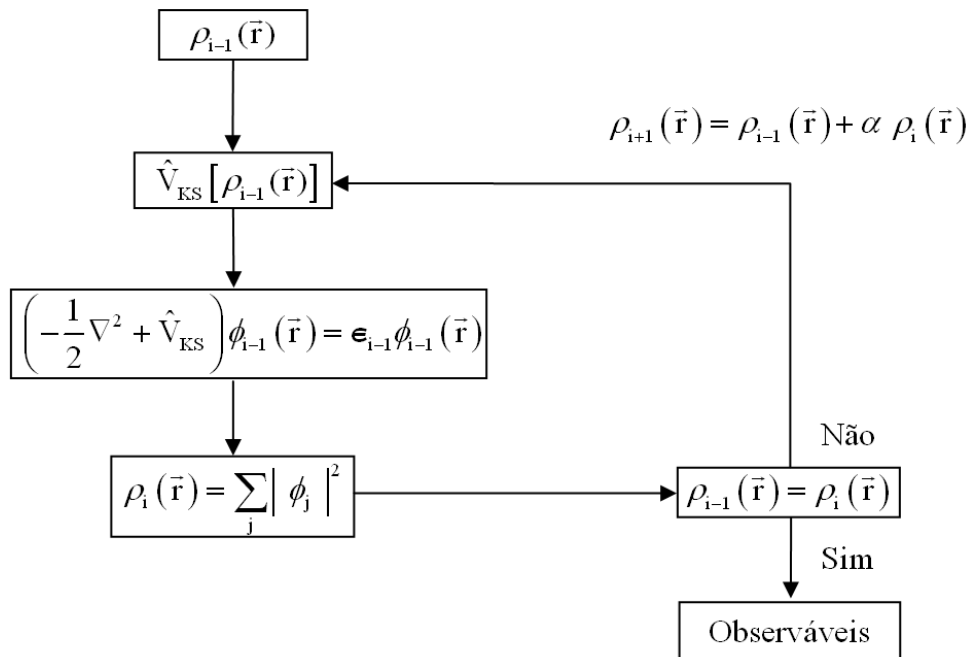


Figura 2.1: Esquema de auto-consistência para a resolução das equações de Kohn-Sham.

que encontramos na seção anterior, podemos definir  $E_{xc}$  como:

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{KS}[\rho] + V_{ee}[\rho] - U_H[\rho]. \quad (2.14)$$

Em palavras,  $E_{xc}$  contém a diferença entre as energias cinéticas e potenciais do sistema de elétrons interagentes e do sistema de elétrons não-interagentes entre si, mostrando que  $E_{xc}[\rho]$  deve conter o termo de correlação e o de troca.

Na prática, o termo  $E_{xc}[\rho]$  é dividido dois termos [50]. Um termo é o  $E_x[\rho]$ , que está relacionado com o princípio de exclusão de Pauli (energia de troca), e o outro termo é o  $E_c[\rho]$ , que está relacionado às correlações. Este é o termo que contém a energia de correlação. Existem várias propriedades que os funcionais  $E_{xc}[\rho]$ ,  $E_c[\rho]$  e  $E_x[\rho]$  apresentam [55–58], e estas propriedades podem ser usadas como vínculos ou guias para a determinação de  $E_c[\rho]$  e  $E_x[\rho]$ , como no caso da aproximação de GGA ou LDA. Estes trabalhos mostram que há várias formas de calcular estes termos permitindo várias formulações para as aproximações LDA e GGA. Uma dessas formulações é considerada satisfatória se os resultados obtidos com ela estiverem em acordo com os dados experimentais disponíveis.

Este tipo de estudo foi feito por A. Williams [59], que realizou cálculos para quase todos os elementos da tabela periódica usando uma aproximação para  $E_{xc}[\rho]$  conhecida atualmente como LDA. Posteriormente a este trabalho, muitos estudos foram feitos usando a aproximação LDA e mostraram que os resultados obtidos estavam concordância quase perfeita com os dados experimentais disponíveis da época. Por isso, acreditava-se que as pequenas discrepâncias existentes entre os resultados dos cálculos e os dados experimentais eram devidas a flutuações numéricas. Posteriormente, notou-se que haviam muitos problemas com a LDA, principalmente em sistemas semelhantes a moléculas, o que tornou a LDA impopular entre os químicos.

A energia de correlação e troca  $E_{xc}$  pode ser calculada com:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \epsilon_{xc}[\rho(\vec{r}')] = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') (\epsilon_x[\rho(\vec{r}')] + \epsilon_c[\rho(\vec{r}')] ), \quad (2.15)$$

onde  $\epsilon_{xc}$ ,  $\epsilon_x$  e  $\epsilon_c$  são as densidades de energia (por elétron, por unidade de volume) de correlação e troca, troca, e correlação, respectivamente. Substituindo as densidades de energia por expressões aproximadas, obtemos a energia de correlação e troca dentro da aproximação considerada.

No caso da LDA, esta energia de correlação e troca fica:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r}')] \approx E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r}')] = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r}')], \quad (2.16)$$

onde  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r})]$  é a densidade de energia de correlação e troca de um gás homogêneo de elétrons interagentes com densidade  $\rho_h(\vec{r}')$ . O que fazemos agora é substituir a densidade  $\rho_h(\vec{r})$  pela densidade real  $\rho(\vec{r})$ , e calculamos, para cada ponto  $\vec{r}$ ,  $\epsilon_{xc}$ , integrando o lado direito de 2.16.

A forma do termo  $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r})]$  é encontrada se determinarmos os termos  $\epsilon_x[\rho_h(\vec{r})]$  e  $\epsilon_c[\rho_h(\vec{r})]$ , veja equação (2.15). O termo  $\epsilon_x^{hom}[\rho_h(\vec{r})]$  pode ser facilmente calculado analiticamente [51], sendo o resultado análogo ao realizado na aproximação de Thomas-Fermi para a energia cinética:

$$\epsilon_x^{hom}[\rho_h(\vec{r})] \approx \epsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3e}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} (\rho(\vec{r}))^{\frac{4}{3}}. \quad (2.17)$$

O termo  $\epsilon_c^{hom}[\rho_h(\vec{r})]$  é complicado e não há uma expressão analítica exata para ele. Para este termo, utiliza-se geralmente parametrizações dos dados obtidos pelo cálculo de *Monte Carlo Quântico* de Ceperley e Alder para o gás de elétrons homogêneo [60]. Obtida a energia  $E_{xc}^{LDA}[\rho_h(\vec{r}')]$ , podemos calcular o potencial de correlação e troca:

$$V_{XC}[\rho_h] = \frac{\partial}{\partial \rho} \epsilon_{xc}^{hom}[\rho_h] \quad (2.18)$$

Anteriormente, mencionamos que a LDA não fornece uma boa descrição para moléculas, isso ocorre porque a densidade nestas estruturas não é homogênea. Isso motivou a busca por outras aproximações. Neste contexto surgiu a proposta de calcular a densidade de energia de correlação e troca:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r} f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) \rho(\vec{r}). \quad (2.19)$$

A função  $f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$  depende da densidade,  $\rho(\vec{r})$ , e de seu gradiente,  $\nabla \rho(\vec{r})$ . Ela não é uma simples expansão de  $\epsilon_{xc}$  em uma série de potências, mas uma função de forma indeterminada, a priori, que obedece a certos limites assintóticos. Aos funcionais  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  encontrados com a equação 2.19, chamamos de GGA (Generalized Gradients Approximation - Aproximação de Gradientes Generalizados). Esta equação permite diferentes escolhas para a função  $f(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$ , permitindo a existência de diferentes GGAs. Por este motivo, surgiram várias propostas para este funcional. Em alguns casos, foram

criados GGAs para o estudo exclusivo de certas moléculas. Em outros casos, tentou-se encontrar um GGA mais geral, com diferentes propostas feitas por muitos autores diferentes para a função  $f(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ .

O GGA usado nesta tese é o de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) [61]. O motivo é que este potencial fornece resultados muito bons para as propriedades eletrônicas e estruturais de uma grande quantidade de sólidos e moléculas. Inclusive, este potencial é muito popular atualmente por ser bem sucedido, comprovado pelas várias publicações que o utilizam. Entretanto, apesar de ser bem abrangente, devemos ressaltar que este não é o potencial correto, o melhor que existe e o mais preciso. Por este motivo, ainda existe muita pesquisa para encontrar novos potenciais que possam fornecer melhores resultados do que o GGA de PBE. A forma deste potencial é complicada e não discutiremos os detalhes nesta tese, mas pode ser encontrada no trabalho de Perdew, Burke e Ernzerhof [61].

## 2.3 O método do pseudo-potencial

A teoria mostrada até aqui fornece uma forma de tratar o problema quântico de muitos corpos. Entretanto, mesmo com este formalismo, o custo computacional para resolver as equações de Kohn-Sham é muito alto, o que levou a busca por métodos mais sofisticados para tornar os cálculos menos custosos. O método de pseudo-potencial consegue suprir essa necessidade.

Em um átomo, temos que os elétrons mais próximos ao núcleo, que chamamos de elétrons de caroço, sofrem uma forte atração Coulombiana, o que faz com que estes elétrons fiquem fortemente ligados ao núcleo atômico. Os elétrons mais externos, que são os elétrons de valência, estão mais fracamente ligados ao núcleo, devido à blindagem do potencial Coulombiano causada pelos elétrons de caroço. Essa situação faz com que sejam os elétrons de valência os principais responsáveis pelas ligações químicas e logo pelas propriedades dos materiais. Isto nos permite, então, separar a estrutura eletrônica dos átomos em duas componentes, denominadas de valência e de caroço.

Para resolver a equação de Kohn-Sham (2.10), temos que escrever as funções  $\phi_i(\vec{r})$  como uma combinação linear de base:

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_i c_i \zeta_i(\vec{r}), \quad (2.20)$$

onde  $c_i$  e  $\zeta_i$  seriam os coeficientes da combinação linear e as funções de base, respectivamente. Dependendo da escolha da base, poderemos ter muitas funções  $\zeta_i$  a ser trabalhadas no cálculo, o que pode provocar um aumento do custo computacional para resolver as equações (2.10) e (2.12).

Esta relação base-custo computacional pode ser observada através das equações (2.10) e (2.12). Vemos que a densidade eletrônica pode ser escrita em função da base. Lembrando de mecânica quântica básica, temos que o Hamiltoniano e a função de onda (logo a densidade também) têm uma representação matricial. O número de coeficientes que teremos nessas matrizes depende da base utilizada, logo quanto maior for a base, maior será o esforço para resolver o problema de autovalores. Então, uma vez que os elétrons de valência são os principais responsáveis pelas propriedades físicas do sistema, e as funções de onda dos elétrons de caroço basicamente não se deformam (ou deformam-se muito pouco), seria interessante se pudéssemos realizar os cálculos considerando apenas os elétrons de valência. Desta maneira, economizaríamos bastante esforço computacional.

A dimensão da economia computacional fica ainda mais evidente, tomando como exemplo, se levarmos em conta que uma base bastante interessante para cálculos em sólidos é a base de ondas planas (PW - Plane Waves). Historicamente, a razão para o uso desta base reside no teorema de Bloch, sobre o qual falaremos posteriormente. Inicialmente, os físicos centravam seu interesse principalmente em sistemas periódicos, e o teorema de Bloch é decorrente deste tipo de sistema. Uma função que satisfaz o teorema de Bloch é a onda plana, por isso foi natural utilizá-la para descrever sistemas periódicos. Uma função de onda pode ser expandida nesta base:

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.21)$$

onde os  $\vec{G}$  são vetores da rede recíproca associada à rede de Bravais.

O problema na expansão (2.21) é que, rigorosamente, precisamos usar um número infinito de funções de base para descrever a função de onda. O que se faz então é truncar a expansão para incluir apenas um número finito de funções. As funções de base que permanecerem na expansão após o truncamento devem, obviamente, ser em número suficiente para descrever as propriedades eletrônicas de forma satisfatória.

O critério que nos diz quantas ondas planas são necessárias para descrição do problema é a energia de corte. Devido ao teorema de Bloch, usando-se uma base de ondas

planas é vantajoso trabalhar com o Hamiltoniano no espaço recíproco:

$$\sum_{\vec{G}'} \left( \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{eff}(\vec{G} \cdot \vec{G}') \right) c_{\vec{k}+\vec{G}'} = E c_{\vec{k}+\vec{G}'} \quad (2.22)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo é a energia cinética e o segundo termo é o potencial. O  $\vec{G}$  é o vetor de translação no espaço recíproco [62]. A cada termo da energia cinética, temos um coeficiente  $c_{\vec{k}+\vec{G}'}$  associado (quando  $\vec{G}' = \vec{G}$ ). Os termos da energia cinética com os menores valores no espaço recíproco são tipicamente os mais importantes, pois fornecem as contribuições mais importantes para a energia total no estado fundamental. Então, truncamos a expansão da função de onda preservando os coeficientes que correspondem a termos de energia cinética com um valor numérico menor que o da energia de corte.

Voltando à questão das PW, temos que a função de onda dos elétrons de valência deve oscilar fortemente na região de caroço por causa da condição de ortogonalidade com os estados de caroço. Isso faz com que precisemos de muitas ondas planas para descrever a oscilação da função de onda dos elétrons de valência nessa região: para o caso simples dos elétrons 1s do átomo de Carbono, precisaríamos de aproximadamente 250.000 ondas planas para termos uma descrição satisfatória.

Tal número de ondas planas ocorre porque o orbital 1s é muito localizado espacialmente, e o uso de uma base de PW envolve, essencialmente, a expansão das funções 1s em uma série de Fourier. Para átomos mais pesados, como Ba, a situação piora muito porque as funções de onda dos elétrons com  $n$  e  $\ell$  mais altos oscilam e, apesar de serem mais delocalizados, precisam de várias ondas PW para representar as oscilações. Fica claro que se pudermos usar apenas os elétrons de valência, o custo computacional para a diagonalização das matrizes Hamiltonianas geradas ao longo dos cálculos autoconsistentes ficará muito reduzido.

A teoria de pseudo-potenciais [52–54], possibilita que a expansão da função de onda seja feita com um número menor de PW. Esta teoria explora o fato que as propriedades físicas do sólido dependem principalmente dos elétrons de valência, permitindo que se remova os elétrons de caroço, e que o seu forte potencial iônico possa ser substituído por um pseudo-potencial mais fraco. Este pseudo-potencial, por sua vez, atua numa pseudo-função de onda suave, conforme mostra a Figura 2.2, retirada da referência [62]. Como a pseudo-função de onda é mais suave, precisaremos de menos ondas planas para descrevê-la, o mesmo acontecendo para o potencial efetivo total, no espaço recíproco. A

teoria de pseudo-potenciais foi desenvolvida tendo em vista a base de ondas planas, mas nada impede que este formalismo seja utilizado em cálculos com uso de bases diferentes das PW (tais como as gaussianas ou as estritamente numéricas). O pacote SIESTA, que utilizamos para efetuar os cálculos desta tese, faz uso deste esquema dentro do formalismo da DFT.

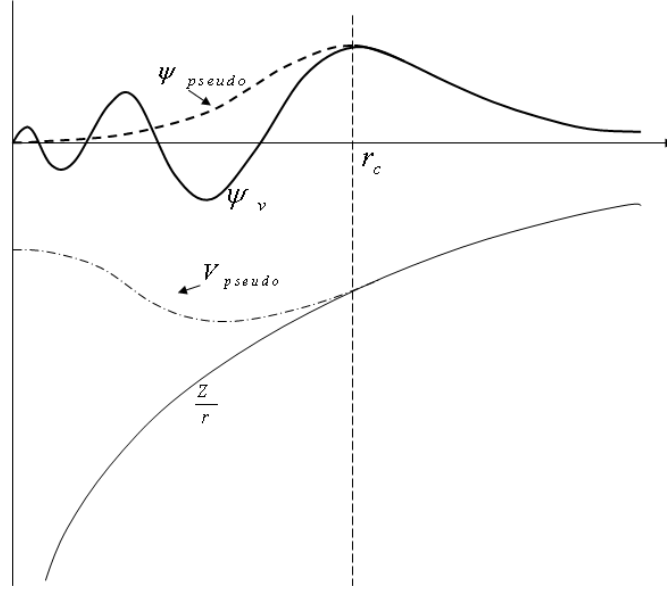


Figura 2.2: Ilustração esquemática do método de pseudo-potenciais.

Essa é a ideia básica do método, mas houve avanços nessa técnica, tais como as conseguidas por Herring [53]. Herring mostrou que a função de onda de um elétron expandida como combinação linear das onda planas (PW) ortogonalizada converge rapidamente, possibilitando que se use poucas PW. A desvantagem desse método é que o processo de ortogonalizar as PW aos estados de caroço faz com que se perca a simetria esférica da região de caroço. Isso faz com que os termos que aparecem na equação secular sejam muito complicados, fazendo com que os cálculos sejam muito trabalhosos e impossibilitando uma interpretação física dos termos no Hamiltoniano. A teoria de pseudo-potenciais de Phillips e Kleinman, mostrou-se uma alternativa mais amigável que a de Herring e hoje é uma das metodologias mais utilizadas com cálculos de DFT.

A teoria de Phillips e Kleinman foi proposta em 1959 [52]. Nesse método reescrevemos a função de onda  $|\psi\rangle$  dos elétrons de valência como:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_n a_n |\chi_n\rangle, \quad (2.23)$$

onde  $|\varphi\rangle$  é uma função suave, sem nós, que não conhecemos ainda e os,  $|\chi_n\rangle$  são os estados de caroço.



Sabemos que os estados de caroço devem ser ortogonais aos estados de valência, isso nos leva a:

$$\langle \chi_m | \psi \rangle = 0 = \langle \chi_m | \varphi \rangle + \sum_n a_n \delta_{mn} \Rightarrow a_m = - \langle \chi_m | \varphi \rangle. \quad (2.24)$$

Com isto, a equação 2.23 tornar-se:

$$|\Psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle. \quad (2.25)$$

Substituindo (2.25) na equação de Schrödinger, obtemos:

$$\hat{H} \left( |\varphi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \right) = E \left( |\varphi\rangle - \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \right) \quad (2.26)$$

Sabendo que  $E_n$  e  $|\chi_n\rangle$  são o autovalor e o autoestado de  $\hat{H}$ , respectivamente, podemos reorganizar os termos da equação (2.26) e, finalmente,

$$\hat{H} |\varphi\rangle + \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.27)$$

Esta é a equação de Schrödinger para os  $|\varphi\rangle$ . Ela pode ser reescrita, ainda, na forma:

$$\left[ \hat{H} + \hat{V}_{nl} \right] |\varphi\rangle = E |\varphi\rangle, \quad (2.28)$$

onde,

$$\hat{V}_{nl} = \sum_n (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n|. \quad (2.29)$$

Vemos que obtivemos uma equação de Schrödinger com a mesma energia  $E$  do estado de valência, mas com um autoestado e potencial diferentes. Este autoestado é chamado de *pseudo-função de onda* e o potencial  $\hat{V}_{nl}$ , eq. (2.29) é chamado de *pseudo-potencial*. Observando a equação (2.29), vemos que ela depende dos estados de caroço, mostrando que sua atuação encontra-se nesta região. Como  $\hat{V}_{nl}$  é positivo, ele é repulsivo, o que provoca um cancelamento parcial do forte potencial Coulombiano na região de caroço, gerando assim um potencial mais suave e uma função de onda suave que pode ser descrita com um número menor de PW.

Existem algumas propriedades que o pseudo-potencial deve ter:

- (i) Os autovalores correspondentes aos autoestados de valência devem ser iguais aos autovalores obtidos pelo uso do pseudopotencial.

- (ii) A pseudo-função deve ser tão suave quanto possível, e reproduzir a função de onda de todos os elétrons a partir de um certo raio de caroço  $r_c > r$ .
- (iii) O pseudo-potencial deve ter uma boa *transferibilidade*.
- (iv) Nas regiões de caroço ( $0 < r < r_c$ ) e de valência ( $r > r_c$ ) a pseudo-densidade deve reproduzir a mesma densidade de carga produzida pela função de valência de todos os elétrons.

No esquema de pseudo-potenciais, impomos que a pseudofunção de onda dos elétrons de valência tem uma forma suave na região  $0 < r < r_c$ . A forma suave é obtida substituindo-se a parte da função de onda real que entra na região  $0 < r < r_c$  por uma função analítica  $f(\vec{r})$  que reproduz uma curva suave. Fora desta região,  $r > r_c$ , a pseudo-função tem a mesma forma da função de onda real. Na forma de equação temos:

$$P_{nl}^{PS}(\vec{r}) = \begin{cases} f(\vec{r}) & \text{para } 0 < r < r_c \\ \psi^{AE}(\vec{r}) & \text{para } r > r_c \end{cases} \quad (2.30)$$

onde  $P_{nl}^{PS}(\vec{r})$  é a pseudo-função, o  $\psi^{AE}(\vec{r})$  é a uma função de onda da equação de Schrödinger e  $f$  é a função suave.

Na equação (2.30), podemos escolher diversas formas para a função  $f(\vec{r})$ , ou seja, não há uma única forma para  $f(\vec{r})$ . Essa característica nos fornece uma liberdade para a escolha de um pseudo-potencial que melhor satisfaça nossas necessidades. Neste contexto, Troullier e Martins apresentaram um processo simples e prático para gerar pseudo-potenciais de norma conservada.

No procedimento de Troullier e Martins, escolhe-se uma função  $f$  da forma:

$$f(r) = p(r) = c_0 + c_2r^2 + c_4r^4 + c_6r^6 + c_8r^8 + c_{10}r^{10} + c_{12}r^{12}, \quad (2.31)$$

Esta equação apresenta sete coeficientes  $c_i$  que são encontrados com o auxílio das condições (i) a (iv) vistas anteriormente. Uma vez determinados os  $c_i$ , basta inserir a pseudo-função na equação de Schrödinger invertida, equação (2.29), para encontrar o pseudo-potencial. Além das condições (i) a (iv), que são gerais para todos os pseudo-potenciais, Troullier e Martins adicionaram mais uma: o pseudo-potencial deve ter a derivada segunda nula em  $r = 0$ . Eles observaram que isso esta condição ajudava na convergência da energia total em relação à variação da energia de corte.

Algo interessante de se notar é que o polinômio (2.31) não possui potências ímpares. Troullier e Martins fizeram um estudo de um polinômio com todas as potências presentes (de 1 a 10) substituído na pseudo-função de onda e chegaram à conclusão que, mantendo apenas os coeficientes pares, eliminariam problemas no comportamento assintótico do potencial gerado. Para ter uma maior liberdade variacional, aumentaram a ordem do polinômio utilizado para 12, pois assim estariam compensando a falta dos termos de expoentes ímpares.

Para assegurar que o pseudo-potencial obtido seja satisfatório, deve-se realizar cálculos em alguns sistemas simples para comparar os dados desse cálculos, tais como a energia, o parâmetro de rede e o módulo de elasticidade volumétrico, com os dados experimentais e teóricos existentes na literatura para os sistemas simples. Caso tenhamos uma boa concordância, o pseudo-potencial encontrado é satisfatório.

## 2.4 Bases no cálculo DFT

Como sabemos de mecânica quântica básica, podemos escrever a função de onda (que no formalismo de Kohn-Sham é o orbital atômico) como uma combinação linear de funções de base. Diferentes bases podem ser usadas para escrever estas funções de onda. Nesta seção, falaremos um pouco sobre as bases mais utilizadas em cálculos de DFT.

As PW, mencionadas na seção anterior, começaram a ser usadas por volta de 1933, depois da formulação do teorema de Bloch, que é válido para funções de onda em sistemas periódicos. Por este teorema,

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_n) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_n} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}), \quad (2.32)$$

onde  $R_n$  é o vetor de translação no espaço real. O teorema é interpretado como sendo a condição de contorno para as soluções da equação de Schrödinger na célula unitária do material. Note que esta condição apresenta o vetor de onda  $\vec{k}$ , mostrando que há uma relação estreita entre as soluções da equação de Schrödinger do material periódico e o espaço recíproco.

A inclusão de  $\vec{k}$  como um novo número quântico permitiu obter os auto-valores da equação de Schrödinger do sistema periódico e obter auto-funções correspondentes a

estes auto-valores com a seguinte propriedade:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (2.33)$$

onde a função  $u(\vec{k}, \vec{r})$  é uma função periódica com a mesma periodicidade da rede de Bravais. Note que a função acima obedece o teorema de Bloch.

Portanto, teremos que a função que tem a forma exponencial  $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}$  satisfaz o teorema de Bloch e nos permite expandir o estado eletrônico caracterizado por um dado  $\vec{k}$  como:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.34)$$

onde  $\vec{G}$  é o vetor de translação da rede recíproca.

A função exponencial na equação acima é uma onda plana. A substituição da função de onda (2.34) na equação de Schrödinger nos fornece uma equação mais simples de ser trabalhada, porém pode exigir um número razoável de funções de base para que a função de onda do sistema seja descrita de forma satisfatória. Para resolver as equações de Kohn-Sham, aplica-se o método auto-consistente, e se tivermos muitas funções de bases a ser trabalhadas no processo auto-consistente, os cálculos podem ser muito custosos computacionalmente, já para sistemas com algumas dezenas de átomos.

Por volta de 1950 surgiram os *Gaussian-type orbitals* (GTO - orbitais do tipo Gaussiano), que tinham por finalidade simplificar o cálculo de integrais do método SCF (*Self Consistent Field method* - método de campo auto-consistente), derivado do método de Hartree-Fock e proposto em 1928. A função Gaussiana centrada em um dado núcleo  $a$  tem a forma:

$$\varphi^{GTO} = r^\ell e^{-\zeta r_a^2} Y_\ell^m(\theta, \varphi) \quad (2.35)$$

onde  $r_a$  é a localização do sítio,  $Y$  é um harmônico esférico e  $\zeta = (Z - s_{n\ell})/n$ . O  $n$  é o número quântico principal,  $\ell$  é o número quântico orbital, o  $Z$  é o número atômico e  $s_{n\ell}$  é a constante de projeção.

As propriedades de moléculas pequenas são bastante conhecidas a muito tempo, tanto teoricamente quanto experimentalmente, permitindo que estas moléculas pudessem ser usadas na determinação da constante de projeção  $s_{n\ell}$ . Neste caso, faz-se a variação dos valores de  $s_{n\ell}$  e realiza-se cálculos numéricos, pode ser um cálculo DFT, até encontrar o valor de  $s_{n\ell}$  que descreve adequadamente as propriedades conhecidas daquela molécula. A expansão dos orbitais como uma combinação linear das funções Gaussianas definidas

por  $s_{nl}$ , tornaram os cálculos muito menos custosos do que outras bases existentes na época, sendo portanto um avanço importante.

Algo que temos que discutir sobre bases é o conceito de *split-valence*. No formalismo de Kohn-Sham, cada conjunto de números quânticos  $(n, \ell, m)$  definem uma função que é solução da equação de Schrödinger. No caso do carbono, chamaremos estas funções de orbitais e os rotularemos como  $[1s]$ ,  $[2s]$ ,  $[2p_x]$ ,  $[2p_y]$  e  $[2p_z]$ . Estes orbitais podem ser usados como base para o tratamento de sistemas mais complicados compostos por vários átomos de carbono.

Do ponto de vista quântico, o uso de apenas um orbital para um conjunto de números  $(n, \ell, m)$  é insuficiente para descrição do comportamento de várias moléculas e estruturas periódicas. Uma maneira de contornar esse problema é criar mais de um orbital que corresponda ao conjunto de números  $(n, \ell, m)$ . Com isso, temos um maior grau de liberdade para descrição dos estados de um sistema complexo. No caso da GTO mostrada na equação (2.35), pode-se conseguir mais de uma função variando-se o valor de  $s_{nl}$ . Note que desta forma estamos considerando mudanças apenas na parte radial.

Assim, uma base melhor para a descrição do carbono seria encontrada ao duplicarmos o número de orbitais segundo a variação da parte radial do orbital enquanto mantemos a parte angular inalterada. Desta forma, tomando os orbitais  $[1s]$ ,  $[2s]$ ,  $[2p_x]$ ,  $[2p_y]$  e  $[2p_z]$ , podemos variar a parte radial de cada um e criar orbitais  $[1s]_{\zeta_1}$  e  $[1s]_{\zeta_2}$ ,  $[2s]_{\zeta_1}$  e  $[2s]_{\zeta_2}$ , e assim por diante.

No caso da base do cálculo DFT deste trabalho, são usados as NAO (*Numerical Atomic Orbitals* - Orbitais Atômicos Numéricos), que são estritamente numéricos, ou seja, são obtidos da solução numérica da equação de Kohn-Sham para o pseudo-átomo isolado sem o uso de qualquer função analítica. Esta base, quando suficientemente localizada, proporciona um desempenho muito bom nos cálculos de DFT para sólidos e moléculas [63], sendo uma boa alternativa às ondas planas, para sistemas com muitos átomos.

Dentre as bases que vimos, usaremos os orbitais pseudo-atômicos numéricos estritamente localizados, pois são mais eficientes que a base de PW em cálculos envolvendo centenas de átomos. Isso se deve ao fato da matriz Hamiltoniana ser esparsa fora da diagonal principal, o que permite usar técnicas especiais para acelerar o cálculo da diagonalização. Para cálculos envolvendo a diagonalização do Hamiltoniano, o esforço

computacional aumenta como:

$$\alpha N^3, \quad (2.36)$$

onde  $\alpha$  é um pré-fator e  $N$  é o número de átomos, e temos que  $\alpha_{NAO} < \alpha_{PW}$ . A questão dos pré-fatores não tem tanta influência em sistemas pequenos, da ordem de uma ou duas dezenas de átomos, mas é um elemento severamente limitante para sistemas da ordem de centenas de átomos.

Como havíamos mencionado anteriormente, os NAO's têm algumas características que devem ser consideradas, tais como tamanho, alcance e forma. Quando nos referimos ao **tamanho** da base de NAO's, estamos nos referindo à quantidade de funções necessárias para descrever os orbitais de cada um dos átomos que estamos considerando no cálculo: a cada orbital é associado a um momento angular  $\ell$ , que determina quantas funções de base serão usadas para descrever o orbital.

Usando a ideia de *split-valence* (valência dividida) usada em química quântica na utilização de múltiplos- $\zeta$ , temos que a menor base que poderíamos construir, que é chamada de base mínima (*single- $\zeta$*  (SZ)) descreveria cada orbital definido por um  $\ell$  com um único *zeta*, ou seja, uma única função numérica. Os cálculos que utilizarão esta base requererão um baixo esforço computacional mas muito provavelmente não fornecerão bons resultados quantitativos sobre as propriedades do material, porque não há muita liberdade variacional para a determinação dos coeficientes  $c_i$  nas combinações lineares destas funções.

No sentido de aumentarmos a precisão na descrição das propriedades, adicionamos uma segunda função  $\zeta$ . A base assim formada chama-se *double- $\zeta$*  (DZ). Os orbitais são então expandidos como uma combinação linear dessas funções de base e os coeficientes desta combinação fornecem maior liberdade variacional para uma construção mais satisfatória dos orbitais que a base SZ. Se for necessário aumentar ainda mais a precisão, incluímos mais  $\zeta$ 's na base.

O **alcance** estabelece como os orbitais estão limitados no espaço. Os *zeta*'s são estritamente localizados, o que significa os orbitais serão zero a partir de um certo raio de corte. O efeito disso é que as matrizes Hamiltoniana e de superposição tornam-se esparsas, ou seja, alguns termos são zero. Para fazer com que estes orbitais sejam localizados, o raio de corte é controlado por um parâmetro chamado de *energy shift* (deslocamento de energia). Esse parâmetro representa o aumento de energia cinética causado pelo confina-

mento do orbital devido ao potencial cristalino e dos outros elétrons da vizinhança. Este aumento da energia cinética ocorre por causa do princípio da incerteza:

$$\langle(\Delta x)^2\rangle\langle(\Delta p)^2\rangle \geq \frac{\hbar^2}{4}, \quad (2.37)$$

onde  $\Delta x$  é a incerteza na posição e  $\Delta p$  é a incerteza no momento. Uma vez que a incerteza na posição diminui, a incerteza no momento linear aumenta, e portanto o elétron tem um ganho na sua energia cinética. Assim, especificando o *energy shift*, estamos especificando o grau de localização espacial para o elétron, em relação à sua localização espacial em um átomo livre. É desta maneira que os raios de corte dos orbitais são determinados com o parâmetro *energy shift*.

Sobre a forma dos orbitais, o ideal é que possamos ter os orbitais estritamente localizados sem que estes possuam descontinuidades, para evitar problemas de convergência numérica. Para tanto, o SIESTA gera um potencial adicional para o confinamento, que faz com que os orbitais vão a zero continuamente à medida que nos aproximamos do raio de confinamento, e resolve-se a equação de Schrödinger com este potencial de confinamento e com a dada pelo *energy shift* para obtermos os novos orbitais. Estes orbitais serão usados como funções de base em lugar das funções do átomo livre.

## 2.5 Supercélulas

Por volta de 1979, Ihm, Zunger e Cohen [64] mostraram que em uma base de ondas planas, o cálculo da energia total é possível se trabalharmos no espaço recíproco. Para isso temos que fazer uma transformada de Fourier em todos os termos da energia total, que é escrita no espaço direto. O cálculo da energia total feito no espaço recíproco pode ser feito para qualquer tipo de sistema(mesmo moléculas) desde que seja imposta uma simetria translacional nesse sistema.

Impor uma simetria translacional significa que podemos utilizar o teorema de Bloch para tratar qualquer sistema como se fosse periódico. Isso é feito construindo-se uma célula unitária fictícia, que pode ter dimensões muito grandes, conhecida como *supercélula*. A supercélula é usada para tratar um sistema que *a priori* não é periódico, impondo-se uma periodicidade artificial colocando uma parte do sistema no qual estamos interessados em estudar na supercélula, e as condições de periódicas contornando criarão a periodicidade. No caso de quisermos tratar uma molécula isolada ou um defeito isolado

num sólido, devemos tomar o cuidado de fazer a supercélula grande o bastante para que a interação entre as moléculas (ou defeitos) em estudo seja desprezível. Esta situação é mostrada na Figura 2.3 para o caso de uma molécula.

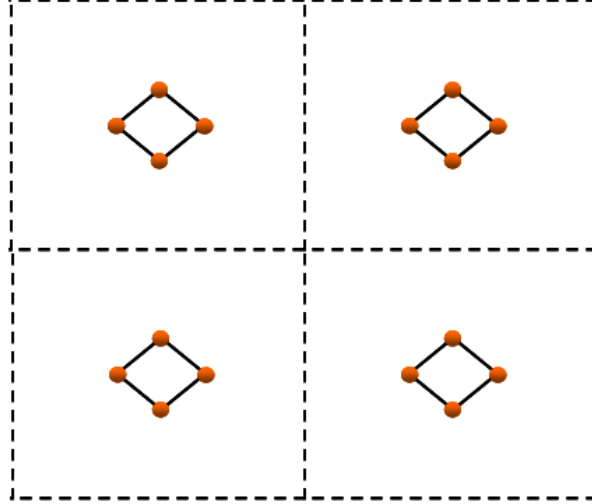


Figura 2.3: Ilustração esquemática de uma molécula em uma supercélula

## 2.6 A análise de LDOS

A LDOS é a densidade de estados projetada sobre a estrutura que está sendo simulada. No caso do SIESTA, a densidade eletrônica é calculada como:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} n_i c_{\nu i}^* c_{i\mu} \phi_{\nu}^*(\vec{r}) \phi_{\mu}(\vec{r}), \quad (2.38)$$

onde  $\phi_{\mu}(\vec{r})$  é o orbital de base,  $c_{\mu i}$  é o coeficiente da expansão da função de onda nos orbitais e  $n_i$  é o número de ocupação. O  $n_i$  está relacionado a algum valor de energia (autovalor da equação de Schrödinger) e fornece o peso a um certo estado expandido com os orbitais de base. No SIESTA, a equação 2.38 é o que chamamos de LDOS. Logo, nos fornece uma medida da carga no espaço.

Nos casos mostrados nesta tese, a LDOS é calculada em faixas específicas de energias. Isso é feito somando apenas os termos  $n_i$  da equação 2.38 que correspondem as energias de nosso interesse. Caso realizemos a integral no espaço, teremos a DOS



nesta faixa de energia. Podemos inclusive trabalhar a equação 2.38 de outra forma, se somarmos no índice  $i$  e separamos os valores para cada índice  $\mu$  e  $\nu$  teremos a PDOS, que é a DOS separada por orbitais. Desta forma, no SIESTA, a DOS, a LDOS e a PDOS são representações da densidade de eletrônica e devem ser usadas na análise das propriedades dos sistemas a serem simulados.

Estamos interessados em mostrar o uso da LDOS no estudo de propriedades eletrônicas, por isso tomaremos como exemplo o caso do acetileno. Nesta molécula, temos  $C_2H_2$ , logo os carbonos formam uma ligação tripla. Na figura 2.4, vemos que a forma da LDOS desta ligação tripla é cilíndrica. A superfície, representa os pontos do espaço com o mesmo valor de densidade de estados.

Vamos explicar o que significa esta superfície. Ao realizar a simulação desta molécula, é definida no programa uma grade de pontos no espaço que será usada para calcular integrais espaciais, tal como a da equação 2.38. Logo, cada ponto do espaço tem um valor, que corresponde a probabilidade de encontrar um elétron neste ponto. A isosuperfície da figura 2.4, limita a região do espaço cujo os pontos tem valor de densidade de estados maior do que os valores dos pontos na superfície que estamos considerando. Em outras palavras, o valor de estados nos pontos internos aumenta a medida que nos afastamos da superfície.

Portanto, a isosuperfície não deve ser pensada de forma isolada, como uma estrutura oca. O ideal era construir um sólido, mas fica difícil dar um peso a cada região desta forma sólida e ainda ser possível analisá-la de forma compreensível e didática. Por este motivo emprega-se a isosuperfície, mas deixando claro que esta estrutura detêm mais informação do que aparenta. Na figura 2.4(c), vemos um método de ver a informação no interior da isosuperfície. As isolinhas são linhas que cortam os pontos do espaço com mesmo valor de densidade de estados. Note, quanto mais alto (menor) o valor da densidade de estados nos pontos, mais próximos (afastados) ficam as linhas.

Isso mostra outra questão importante. Se no estudo estamos considerando duas isosuperfícies, como as das figuras 2.4 (a) e (c), observe que duplicar o valor dos estados no pontos da superfície não implica que o volume dobre de tamanho. Então, como aviso, nunca relacione o volume contido na isosuperfície com algum valor específico de densidade de estados. Uma superfície pode definir um volume de 100 unidades enquanto uma outra pode definir um volume de 1 unidade, mesmo que a diferença dos valores de estados em

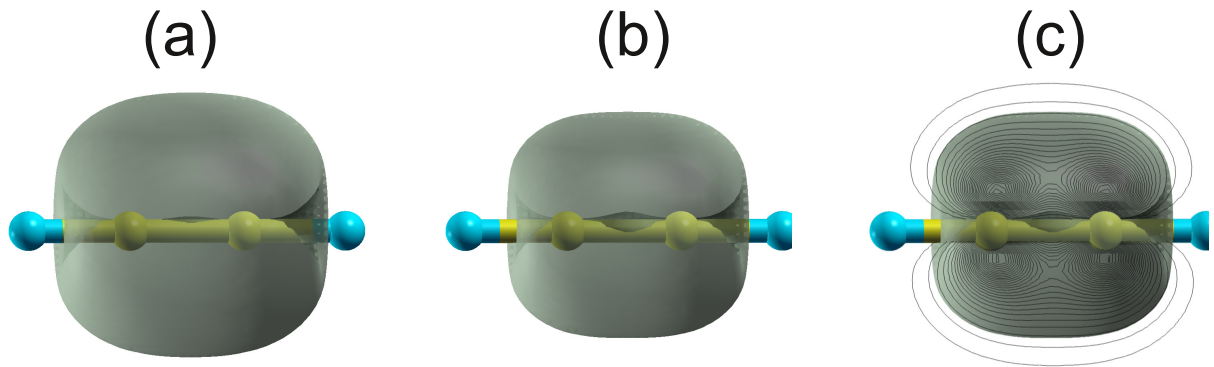


Figura 2.4: A LDOS de um valor de energia correspondente a estados  $p$  da molécula de acetileno. A isosuperfície de valor (a)  $8 \times 10^{-3}$  eV/Bohr<sup>3</sup> e (b)  $1,6 \times 10^{-3}$  eV/Bohr<sup>3</sup>. Em (c) temos as isolinhas da superfície em (b).

cada superfície seja de  $1 \times 10^{-3}$ .

Num estudo típico de LDOS, realizamos a construção de várias isosuperfícies para observar quais são aquelas que podem nos fornecer alguma informação sobre a natureza das ligações entre os átomos do sistema que estamos estudando. No caso do acetileno, note que a forma cilíndrica da LDOS ocorre porque temos dois orbitais  $p$  fazendo ligações do tipo  $\pi$ . Como os orbitais  $p$  são perpendiculares entre si, temos a forma cilíndrica.

## 2.7 A análise de COOP

O estudo do COOP [65], *crystal orbital overlap population*, é uma forma de visualizar a ligação química através de cálculos de energia, como o usado no DFT. Assim como a DOS, PDOS e LDOS, o COOP é calculado com a equação 2.38 através da realização da soma apenas entre os índices  $\nu$  e  $\mu$  pertencentes a dois átomos. Desta forma, temos uma medida da "força" de ligação entre os dois átomos em consideração.

A ideia é simples, um valor positivo de COOP indica estados ligantes e valores negativos indicam estados antiligantes. Quando há estados numa faixa de energia e temos valores de COOP nulos, estes estados são não ligantes. Com a finalidade de mostrar o uso do COOP para o estudo de propriedades eletrônicas, abordaremos o caso de um fio infinito de átomos de H espaçados de  $2\text{Å}$ . Na figura 2.5(a), mostramos a DOS e o COOP do fio de H. Observe que os estados do fio estão semipreenchidos e o COOP mostra que os

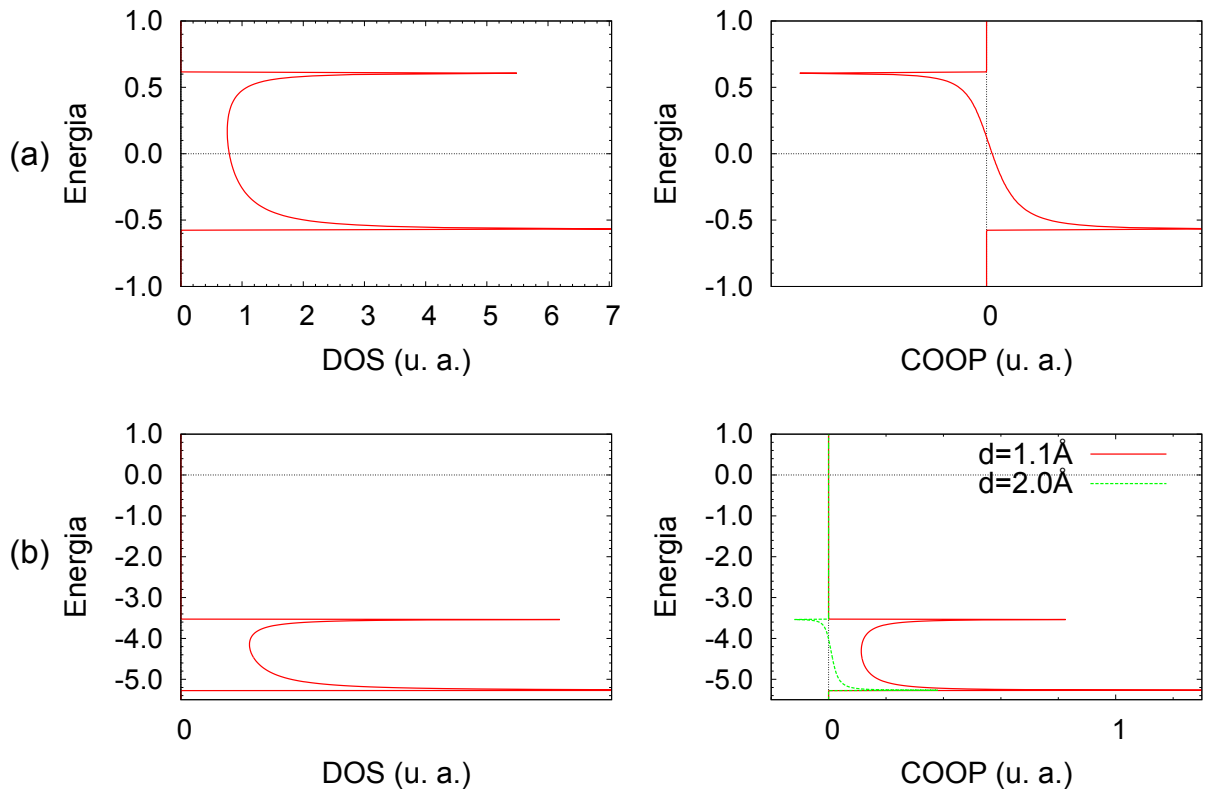


Figura 2.5: O gráfico mostra as curvas de DOS e COOP calculadas com o SIESTA para uma cadeia linear de átomos de H. Em (a) temos o caso em que todos os átomos de H estão espaçados de  $2,0\text{\AA}$ . Em (b) consideramos uma cadeia de moléculas de  $\text{H}_2$ , neste caso, as distâncias são de  $1,1\text{\AA}$  e  $2,0\text{\AA}$ .

mesmos são ligantes abaixo do nível de Fermi e antiligantes acima. Este comportamento mostra instabilidade, porque os estados se estendem através do nível de Fermi e temos uma mudança de ligante para antiligante.

Ao mudarmos a distância entre os átomos de H, fazendo uma cadeia linear de moléculas de  $\text{H}_2$ , notamos uma mudança grande nas propriedades. Na figura 2.5(b), observe que os estados se deslocaram do nível de Fermi para uma energia abaixo de  $-0.3$  eV. Uma análise de PDOS sobre os átomos, mostra que estes estados são os mesmos para quaisquer hidrogênio da cadeia. O COOP já exibe um comportamento diferenciado. Os estados dos átomos separados por uma distância de  $1.1\text{\AA}$ , mostram-se totalmente ligantes. No caso da separação de  $2\text{\AA}$ , os estados se mostram fracamente ligantes em  $-5.5$  eV e antiligantes em  $-3.5$  eV.

Logo, estamos vendo a ligação da molécula de  $\text{H}_2$  quando a distância é de

1.1Å. Uma vez formada a ligação entre dois átomos, não há a formação de ligações com outros hidrogênios, por isso o COOP dos átomos espaçados de 2Å não exibe um forte comportamento ligante, em contraste com o caso de 1.1Å. Esse exemplo, mostra que os estados acima do nível de Fermi na figura 2.5(a) estavam com a necessidade de serem ocupados, por isso tinham uma característica antiligante. Ao serem ocupados pela formação da molécula de H<sub>2</sub>, os estados passam a ser ligantes e deslocam-se para longe do nível de Fermi. Portanto, o estudo de COOP pode auxiliar na análise de DOS, mostrando se os estados correspondem a estruturas estáveis.

## 2.8 A multiplicidade das ligações entre átomos

Na seção anterior, vimos o COOP como tipo de análise de DOS, podendo nos fornecer informações sobre as ligações entre os átomos. Existem outras ferramentas teóricas com esta finalidade, tal como a abordagem de multiplicidades (antigamente era chamado de *bond order*) de Nalewajski e Mrozek [66–69], que mostra ser possível trabalhar a densidade eletrônica para extrair o número de ligações feitas entre os átomos. Nesta seção veremos como realizar o cálculo das multiplicidades.

O etano, eteno e acetileno são moléculas bem simples e apresentam as formas mais básicas de ligações, que são chamadas de simples, duplas e triplas. Logo, a multiplicidade nestes caso é 1, 2 e 3, respectivamente. As ligações classificadas desta forma fazem parte da teoria de ligação de valência. A ideia de tais ligações é muito simplificada, levando a teorias mais sofisticadas como a teoria do orbital molecular, muito usada em química. Entretanto, as ideias da teoria de ligação de valência são bastante intuitivas e conseguem obter resultados semelhantes aos da teoria do orbital molecular em muitos casos.

Nos trabalhos de Nalewajski e Mrozek, foi calculado a multiplicidade a partir da matriz densidade da DFT, mostrando uma excelente concordância com os valores intuitivos das moléculas de etano, eteno, acetileno e benzeno [67]. Isto indica que este procedimento poderia ser usado para estudar casos mais complexos, tais como os fios de carbonos apresentados no capítulo 5.

O procedimento de Nalewajski e Mrozek não estava disponível no pacote de DFT que usamos nesta tese, levando-nos a realizar a implementação do mesmo no pacote

SIESTA. O trabalho original corresponde a referência [66], mas aqui usamos as equações da referência [68, 69] por apresentar uma formulação mais moderna. O procedimento considera a mudança do sistema de átomos isolados para ligados através do conceito de protomolécula, que seria a matriz de carga e ordem de ligação (CBO - *charge and bond order*) quando os átomos estariam isolados. Desta forma:

$$\Delta \mathbf{P} = \mathbf{P} - \mathbf{P}^0, \quad (2.39)$$

onde  $\mathbf{P}$  é a matriz de carga e ordem de ligação do sistema e  $\mathbf{P}^0$  é protomolécula.

A matriz  $\Delta \mathbf{P}$  é usada no cálculo de multiplicidade através do uso dos índices de valência de Nalewajski e Mrozek, representados por  $V$ :

$$V_A^{ion} = \frac{1}{2} \sum_i^{N_A} \{ -(\Delta n_A)^2 + (\Delta \mathbf{P}_{ii}^\alpha)^2 + (\Delta \mathbf{P}_{ii}^\beta)^2 \} \quad (2.40)$$

$$V_A^{cov} = \sum_{i < i'}^{N_A} \sum_{i'}^{N_A} \{ (\Delta \mathbf{P}_{ii'}^\alpha)^2 + (\Delta \mathbf{P}_{ii'}^\beta)^2 \} \quad (2.41)$$

$$V_{AB}^{ion} = -\Delta n_A \Delta n_B \quad (2.42)$$

$$V_{AB}^{cov} = \sum_{i'}^{N_A} \sum_i^{N_B} \{ (\Delta \mathbf{P}_{ii'}^\alpha)^2 + (\Delta \mathbf{P}_{ii'}^\beta)^2 \}, \quad (2.43)$$

onde os índices “ion” e “cov” representam as relação entre mesmos orbitais e orbitais diferentes, respectivamente. O índice  $\alpha$  e  $\beta$  representa o *spin* dos elétrons. Em sistemas em que há a preservação de carga, os termos  $\Delta n_A$  e  $\Delta n_B$  acabam se cancelando no processo de cálculo de multiplicidade, por isso podem ser omitidos das equações (2.40) e (2.42).

A valência total é calculada com:

$$V = \frac{1}{2} Tr [(\Delta \mathbf{P}^\alpha)^2 + (\Delta \mathbf{P}^\beta)^2]. \quad (2.44)$$

A multiplicidades das ligações são calculadas com:

$$b_{AB} = V_{AB}^{cov} + w_A^{AB} (V_A^{ion} + V_A^{cov}) + w_B^{AB} (V_B^{ion} + V_B^{cov}), \quad (2.45)$$

onde  $w_X^{XY}$  são pesos e são definidos como:

$$w_X^{XY} = \frac{V_{XY}}{\sum_{Z \neq Y} V_{XZ}^{cov}}, \quad (2.46)$$

As valências  $V_X^{ion/cov}$  representam as contribuições de um dado átomo X. O termo  $w_X^{XY}$  claramente fornece o peso da contribuição  $V_X^{ion/cov}$  em relação aos demais

termos. Nestes pesos, são considerados os termos  $V_{XY}^{ion/cov}$ , porque estes termos tem grande influência na descrição das ligações químicas, uma vez que estão associados aos elétrons a serem divididos entre os átomos X e Y.

O uso da equação (2.45), juntamente com as equações (2.40) a (2.43), permite o cálculo da multiplicidade. O requisito é conhecer a matriz de carga e ordem de ligação  $\mathbf{P}$ . No caso do pacote computacional usado nesta tese, podemos integrar no espaço a densidade expressa na equação 2.38:

$$Q = \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} n_i c_{\nu i}^* c_{i\mu} S_{\nu,\mu}, \quad (2.47)$$

onde  $Q$  é a carga do sistema e  $S_{\nu,\mu}$  é a matriz densidade. Observando ainda a equação (2.47), podemos renomear alguns termos:

$$\rho_{\nu,\mu} = \sum_i n_i c_{\nu i}^* c_{i\mu}. \quad (2.48)$$

As matrizes  $\rho_{\nu,\mu}$  e  $S_{\nu,\mu}$  são simétricas, por isso não importa a ordem dos índices neste caso. A equação (2.47) fica:

$$Q = \sum_{\mu} \sum_{\nu} \rho_{\nu,\mu} S_{\mu,\nu}. \quad (2.49)$$

Esta equação está com a forma de um produto de matriz. Considerando que  $\rho_{\nu,\mu}$  e  $S_{\mu,\nu}$  são os elementos das matrizes  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{S}$ , respectivamente, podemos reescrever a equação (2.49) como:

$$Q = Tr[\mathbf{CS}], \quad (2.50)$$

onde o produto de matrizes  $\mathbf{CS}$  seria a matriz  $\mathbf{P}$ . Os termos da diagonal da matriz  $\mathbf{P}$  são identificados como as populações de Mulliken.

Entretanto, a matriz  $\mathbf{P}$  construída desta forma não é simétrica. Há uma transformação que permite obter esta propriedade, é a ortogonalização simétrica de Löwdin [70–72]. Uma forma de fazer esta transformação é considerar a equação (2.50) e usar a propriedade de matriz  $Tr[ABC] = Tr[BCA]$ :

$$\mathbf{P} = \mathbf{C}^{1/2} \mathbf{S} \mathbf{C}^{1/2}, \quad (2.51)$$

onde consideramos  $\mathbf{C} = \mathbf{C}^{1/2} * \mathbf{C}^{1/2}$ . Desta forma, a matriz  $\mathbf{P}$  fica simétrica.

O uso da equação (2.51) no cálculo da multiplicidade não se mostrou satisfatório, pois os resultados para moléculas simples, de etano, eteno, acetileno e benzeno

não foram os mesmos de outros trabalhos [67]. O motivo deste problema é a base não ortogonal usada no pacote DFT. Esta base descreve bem a densidade eletrônica, a energia total e outras propriedades de interesse, mas o mesmo não ocorre com as ligações entre os átomos. Nas teorias de química quântica, existe uma base mais adequada para este tipo de estudo, são os orbitais naturais (*natural orbitals*).

Os orbitais naturais são obtidos a partir das próprias funções de onda do sistema. No DFT isso significa que podemos usar a densidade para esta finalidade. Então, estes orbitais contêm alguma informação do sistema como um todo, por isso fornecem uma melhor descrição para as ligações químicas. Originalmente, esta base surgiu como alternativa a população de Mulliken [73] que apresenta alguns problemas. Um desses problemas é a presença de populações negativas. Outro é a dependência com a base utilizada, mostrando diferenças significativas nos resultados quando há um aumento no tamanho da base. O último é a descrição errada da carga em sistemas compostos com lítio.

O procedimento para obter estes orbitais é descrito de maneira detalhada na referência [74], aqui mostraremos os passos básicos e ajustados ao nosso problema. Vamos inicialmente definir a matriz de ocupação. Esta matriz é calculada a partir de uma forma generalizada da matriz densidade:

$$\rho(\vec{r}; \vec{r}') = \sum_{\mu, \nu} \phi_{\mu}(\vec{r}) \rho_{\mu, \nu} \phi_{\nu}^*(\vec{r}'), \quad (2.52)$$

onde  $\rho_{\mu, \nu}$  é o mesmo da equação (2.48), logo são os elementos da matriz densidade calculado com o SIESTA. Ao fazer o produto com dois orbitais  $\phi$  e integrando duas vezes, obtemos a matriz de ocupação:

$$\mathcal{P}_{k, l} = \int d\vec{r}' \int d\vec{r} \sum_{\mu, \nu} \phi_{\mu}^*(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}') \rho_{\mu, \nu} \phi_{\nu}^*(\vec{r}') \phi_l(\vec{r}). \quad (2.53)$$

Identificamos nesta equação os termos de *overlap*  $S$ :

$$\mathcal{P}_{k, l} = \sum_{\mu, \nu} S_{k, \mu} \rho_{\mu, \nu} S_{\nu, l}. \quad (2.54)$$

Logo, temos o produto de três matrizes e podemos escrever a forma final como:

$$\mathcal{P} = \mathbf{SDS}, \quad (2.55)$$

onde  $\mathbf{D}$  é a matriz densidade que será calculada pelo DFT. O  $\mathbf{S}$  é a matriz de *overlap* calculada usando os orbitais de base.

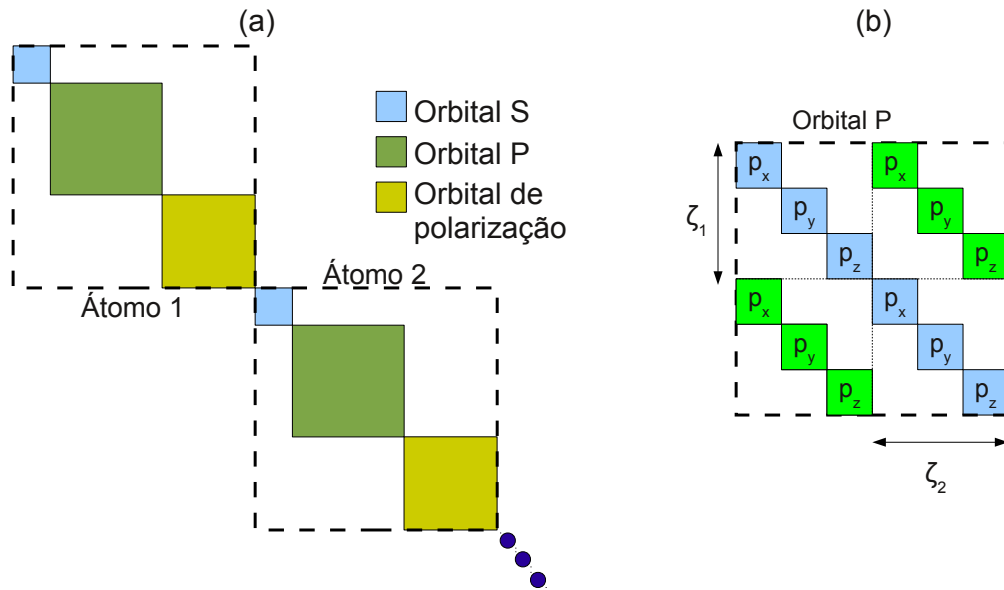


Figura 2.6: (a) Divisão da matriz de ocupação de um átomo de carbono em seus orbitais S, P e de polarização (definidos para cada  $\ell$ ). A base considerada aqui é a base dupla e polarizada. (b) Visão detalhada dos elementos internos do bloco de orbital P.

Com a matriz de ocupação definida, passamos ao cálculo de orbitais naturais. Os orbitais atômicos do programa de base tem que ser representados numa forma com simetria angular. No caso do SIESTA, a base é composta por orbitais atômicos correspondentes a estados s, p, d, etc. Logo, a condição já está satisfeita e não é preciso fazer modificações na base.

No próximo passo, devemos fazer diagonalizações para determinar os pré-orbitais naturais. Supondo como exemplo um sistema composto apenas por carbonos e uma base dupla e polarizada (DZP), teremos 13 orbitais de base para representar cada um destes átomos. Um sistema com 10 carbonos tem 130 orbitais e a dimensão da matriz  $\mathcal{P}$  será de 130x130 neste caso. No procedimento, devemos dividir  $\mathcal{P}$  em blocos menores, com elementos de matriz que pertençam a apenas um átomo e estejam associados apenas com um número quântico  $\ell$  específico.

Em uma primeira separação, podemos criar blocos por átomos. No exemplo caso de carbonos, estes blocos teriam dimensão de 13x13. Os blocos de átomos podem ser divididos usando o número quântico  $\ell$  como critério. Neste caso, teríamos um bloco para o orbital “s”, outro para o “p” e assim por diante. O resultado destas divisões seria o esquema mostrado na figura 2.6(a).

Este procedimento gera blocos rotulados por dois índices, um está relacionado



ao átomo “A” e o outro ao número  $\ell$ . Representaremos estes blocos por  $\mathcal{P}^{\mathbf{A},\ell}$ . Os elementos internos dos blocos devem ainda ser simetrizados e para isso realizamos uma média:

$$\tilde{\mathcal{P}}_{jj}^{\mathbf{A},\ell} = \frac{1}{N_1} \sum_i^{N_1} \mathcal{P}_{ii}^{\mathbf{A},\ell}, \quad (2.56)$$

$$\tilde{\mathcal{P}}_{jk}^{\mathbf{A},\ell} = \frac{1}{N_2} \sum_{i,l}^{N_2} \mathcal{P}_{il}^{\mathbf{A},\ell} \quad (j \neq k, i \in \zeta_x \text{ e } l \in \zeta_y, \text{ com } \zeta_x \neq \zeta_y). \quad (2.57)$$

Note que temos duas equações, uma para os termos diagonais do bloco e outra para os outros termos. Se o bloco tem dimensão  $n$ , o valor de  $N_1$  na equação (2.56) é  $N_1 = n$ . Na equação (2.58) temos que analisar com cuidado. Como exemplo vamos considerar o orbital P mostrado na figura 2.6(b). Os elementos internos do bloco foram detalhados para destacar a diagonal principal e os elementos de “*overlap*” entre  $\zeta$ . Os outros elementos tem valores nulos, porque o *overlap* entre os orbitais  $p_x$ ,  $p_y$  e  $p_z$  é desprezível. Logo, a equação (2.58) descreve os elementos de “*overlap*” entre  $\zeta$ . Isso nos leva a concluir que  $N_2 = n/2$ . Agora também fica claro a condição de que os índices  $i$  e  $l$  da equação (2.58) não devem pertencer aos mesmos  $\zeta$ . Deve-se repetir o mesmo procedimento descrito aqui para a matriz  $\mathbf{S}^{\mathbf{A},\ell}$ .

A seguir, realizamos uma simetrização de Löwdin sobre  $\tilde{\mathcal{P}}^{\mathbf{A},\ell}$ :

$$\tilde{\mathcal{P}}_L^{\mathbf{A},\ell} = (\tilde{\mathbf{S}}^{\mathbf{A},\ell})^{-1/2} \tilde{\mathcal{P}}^{\mathbf{A},\ell} (\tilde{\mathbf{S}}^{\mathbf{A},\ell})^{-1/2}, \quad (2.58)$$

e realizamos o cálculo de autovalores de  $\tilde{\mathcal{P}}_L^{\mathbf{A},\ell}$ :

$$\tilde{\mathcal{P}}_L^{\mathbf{A},\ell} \mathbf{V}_L^{\mathbf{A},\ell} = \mathbf{V}_L^{\mathbf{A},\ell} \mathbf{W}^{\mathbf{A},\ell}, \quad (2.59)$$

onde  $\mathbf{V}_L^{\mathbf{A},\ell}$  são os autovetores na base Löwdin e  $\mathbf{W}^{\mathbf{A},\ell}$  são os autovalores. Nesta base, temos que  $\tilde{\mathcal{P}} = \mathbf{D}$ , ou seja, a matriz de ocupação é igual a densidade.

Os autovalores são referentes aos blocos de matrizes mostrados na figura 2.6. Podemos junta-los em uma matriz  $\mathbf{W}$ , que seria composta pelos diversos blocos  $\mathbf{W}^{\mathbf{A},\ell}$ . Com os autovalores organizados desta forma, estabelecemos a transformação:

$$\mathbf{T}'_{\mathbf{W}} = \mathbf{W}(\mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{W})^{-1/2}. \quad (2.60)$$

Esta transformação pode ser aplicada na matriz  $\mathbf{D}$  para deixá-la descrita em função dos pré-orbitais naturais:

$$\mathbf{D}' = \mathbf{T}'_{\mathbf{W}} \dagger \mathbf{D} \mathbf{T}'_{\mathbf{W}}. \quad (2.61)$$

Entretanto, a forma da densidade  $\mathbf{D}'$  não será diagonal e por isso realizamos o procedimento de cálculo de autovalores mais uma vez. Desta vez, não consideraremos os blocos divididos por átomos e número quântico  $\ell$  e usaremos o bloco todo da figura 2.6(a), delimitado pela linha tracejada. Após realizar novamente a diagonalização, usaremos os autovetores  $\mathbf{V}$  para complementar a transformação de base (2.60):

$$\mathbf{T}_W = \mathbf{W}(\mathbf{W}\mathbf{S}\mathbf{W})^{-1/2}\mathbf{V}. \quad (2.62)$$

A forma final da densidade na base natural será obtida pela aplicação da transformação 2.62:

$$\mathbf{P}_N = \mathbf{T}_W^\dagger \mathbf{D} \mathbf{T}_W. \quad (2.63)$$

Observe que convenientemente renomeamos a densidade como  $\mathbf{P}_N$ , porque esta é a matriz de carga e ordem de ligação usado no cálculo de multiplicidade através das equações (2.40) a (2.43).

Como teste de validade da nossa implementação, comparamos nossos resultados em moléculas simples com os obtidos nos trabalhos de Nalewajski e Mrozek [66]. Este estudo está mostrado na tabela 2.1. Observe que há uma excelente concordância tanto nos valores de valência total quanto nos de multiplicidade.

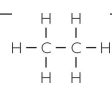


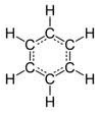
Moléculas	Valência total		Ligação	Multiplicidade	
	RYO	N-M		RYO	N-M
 etano (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )	7,15	7,21	C–C	1,07	0,82
			C–H	0,96	1,00
 eteno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	6,10	6,15	C–C	2,01	1,96
			C–H	0,97	0,96
 etino (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )	5,05	5,06	C–C	3,01	2,99
			C–H	0,99	0,93
 benzeno (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	15,72	15,72	C–C	1,49	1,43
			C–H	0,95	0,88

Tabela 2.1: Tabela comparativa dos resultados obtidos com a nossa implementação (rotulados por “RYO”) e os obtidos por Nalewajski e Mrozek (rotulados com “N-M”).

Os resultados que apresentamos nesta seção mostram que conseguimos implementar com sucesso o cálculo de multiplicidade segundo os trabalhos de Nalewajski e Mrozek [67]. Faremos agora apenas alguns comentários finais. Na nossa implementação, não consideramos os orbitais de Rydberg como em [67], porque em sistemas de carbono é mostrado que estes orbitais fornecem contribuições de menos de 0,5% no valor da multiplicidade [75]. Nos cálculos, consideramos uma base de qualidade DZP e pseudopotencial de Perdew-Burke-Ernzerhof.

## 2.9 O SIESTA

Resumiremos algumas das principais características do SIESTA [76], que são:

1) Usa o método de Kohn-Sham no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade com as aproximações de densidade local (LDA) e de gradientes generalizados(GGA), permitindo cálculos com ou sem polarização de spin.

2) Usa os pseudo-potenciais de norma conservada em formulação não local.

3) Usa a base de orbitais atômicos, permitindo a utilização de múltiplos- $\zeta$  para os momentos angulares, e também orbitais de polarização(será explicado neste capítulo). A forma das funções radiais de todos os orbitais é numérica e qualquer forma para estas funções pode ser usada e implementada pelo usuário, com a única condição que sejam nulas a partir de uma certa posição, longe do núcleo, estabelecida pelo usuário.

4) É escrito em Fortran 90 e sua memória é alocada dinamicamente. Pode ser compilado para execução em modo serial ou paralelo(MPI).

5) Projeta as funções de onda e a densidade no espaço real para calcular os potenciais de Hartree e de correlação e troca e seus elementos de matriz.

6) Conjuntamente com o método padrão de Rayleigh-Ritz, ele usa combinações lineares de orbitais pseudo-atômicos. Isto faz com que simulações com algumas centenas de átomos sejam possíveis com máquinas(computadores) relativamente modestas.

7) O SIESTA é capaz de realizar cálculos *ab initio* de estrutura eletrônica em átomos, moléculas sólidos e *clusters*, dentro do formalismo de supercélulas.

Sua Rotina permite o cálculo:

- 
- Energia total ou parcial.
  - Forças atômicas.
  - Tensor de stress.
  - Momento de dipolo elétrico.
  - populações atômicas de Mulliken.
  - Densidade eletrônica.

E também:

- Relaxação da geometria, com supercélula fixa ou variável.
- Amostragem de pontos  $k$  na zona de Brillouin.
- Densidade local de estados e projetada sobre orbitais.
- Estrutura de bandas.
- Dinâmica molecular na aproximação de Born-Oppenheimer.

## Capítulo 3

# Teoria da DFT+NEGF para descrição do transporte eletrônico

Neste capítulo, trataremos a teoria do transporte com as funções de Green fora do equilíbrio (NEGF). Esta teoria fornece as ferramentas para determinar observáveis, tais como a densidade e a corrente eletrônica. A teoria da DFT fornece uma forma de calcular as interações entre os elétrons através de um processo autoconsistente. Unindo as duas teorias, podemos usar o mesmo método da DFT para tratar as interações entre os elétrons na teoria de NEGFs. Pensando em equações diferenciais, estas interações podem ser consideradas como termos aditivos ao Hamiltoniano e na teoria de funções de Green, estes termos participam da evolução temporal dos operadores de campo. Logo, o cálculo preciso destes termos é essencial para o cálculo das funções de Green.

Anteriormente, mostramos na teoria da DFT, e em geral também é válido para outros métodos quânticos, que a periodicidade aparece naturalmente através dos chamados pontos  $k$ . A cada ponto  $k$  temos um conjunto de soluções da equação de Schrödinger. Esta dependência aparece por causa do uso do teorema de Bloch. Ao usar funções de *Green*, podemos retirar esta dependência em relação aos pontos  $k$  fazendo o sistema semi-infinito através das auto-energias. Isso significa que agora estamos tratando os sistemas com condições de contorno de **sistemas abertos** (do inglês, *open system condition*). Isso é importante para tratar o sistema perturbativamente.

A densidade eletrônica pode ser calculada com as funções de Green, por isso podemos usar a DFT para calcular as NEGFs de forma autoconsistente. Um problema na teoria DFT+NEGF é incluir corretamente a informação dos eletrodos na função de Green. Como estamos usando condição de sistema aberto, podemos fazer o cálculo de eletrodo em separado para determinar a auto-energia e assim incluir a informação na função de Green perturbativamente. Com a função de Green calculada, temos a densidade eletrônica e podemos calcular a corrente através da equação da continuidade.

### 3.1 A definição da densidade eletrônica

Na teoria de funções de Green fora do equilíbrio, a densidade é definida com a função  $G^<$  e veremos isso nesta seção. As funções de Green dependem de operadores de campo que fazem a evolução dos estados quânticos através do Hamiltoniano. Logo, o Hamiltoniano é necessário para o cálculo da função de Green. No apêndice C.2, fazemos uma abordagem geral sobre o assunto.

Normalmente, as funções de Green são usadas com uma formulação de partícula livre para o tratamento de problemas de muitos corpos. A DFT também faz algo parecido, permitindo que a formulação matemática das funções de Green possa ser usada com a DFT. Na formulação fora de equilíbrio, existe várias funções de Green, tais como  $G^{r,a}$ ,  $G^{>,<}$  e  $\Sigma$ . As funções  $G^r$  e  $G^a$  são chamadas de retardada e avançada, respectivamente, e representam a resposta do sistema no tempo  $t$  devido a uma perturbação em  $t'$ . As funções  $G^>$  e  $G^<$  são chamadas de *greater than* e *less than*, respectivamente, e são propagadores de elétrons e buracos mudando do ponto  $(\vec{r}, t)$  para  $(\vec{r}', t')$ . A função  $\Sigma$  é chamada de auto-energia e contém a informação sobre as interações do sistema em estudo. No apêndice C.3, abordamos estas funções com mais detalhes.

No caso de partículas não interagentes, a equação de Kohn-Sham pode ser reescrita como uma equação inhomogênea para calcular a função de Green  $G$ :

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2 \nabla_x^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) \right) G(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \hbar \delta(t - t') \delta(x - x'), \quad (3.1)$$

onde  $G$  representa a função de Green de partículas livres sob a ação de um potencial externo  $\hat{V}$ .

Num sistema de partículas interagentes, podemos calcular a função de Green  $G^<$  através da equação de Keldysh:

$$G^< = (1 + G^r \Sigma^r) G_0^< (1 + \Sigma^a G^a) + G^r \Sigma^< G^a. \quad (3.2)$$

Esta equação é obtida de forma perturbativa. O primeiro termo da equação (3.2) tem relação com o decaimento inicial do sistema e o segundo esta relacionado ao espalhamento.

Na figura 3.1, mostramos o sistema de nosso interesse. Ao incluir uma diferença de potencial entre os eletrodos, a densidade eletrônica deve sofrer mudanças. A descrição dessas mudanças pode ser feita com o primeiro termo da equação (3.2). Entretanto, não estamos interessados nesta informação, queremos saber como ocorre o transporte quando

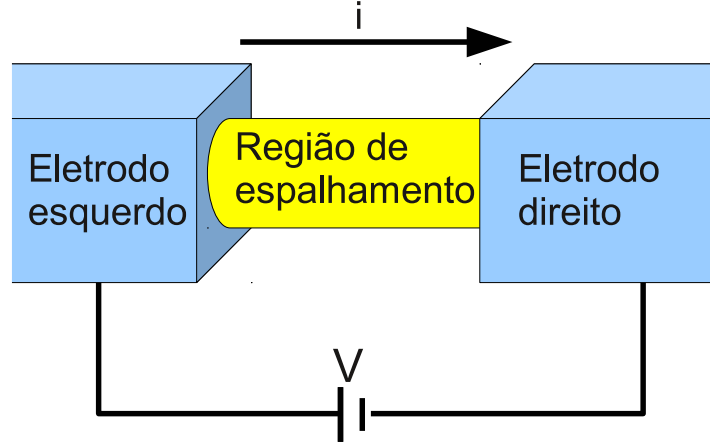


Figura 3.1: Representação do sistema de transporte eletrônico.

o sistema já mudou a densidade e atingiu um estado estacionário. Por este motivo, desconsideramos o termo de decaimento. Logo:

$$G^< = G^r \Sigma^< G^a. \quad (3.3)$$

O segundo termo da equação (3.2), responsável pela descrição do transporte, será considerado no cálculo da DFT. O mesmo procedimento usado para o cálculo da equação de Keldysh pode ser usado para o cálculo de outras funções de Green:

$$G^{r,a} = G_0^{r,a} + G_0^{r,a} \Sigma^{r,a} G^{r,a} \quad (3.4)$$

Estas equações satisfazem a equação (3.1), mostrando que as funções de Green obedecem a equação de Kohn-Sham escrita de forma inhomogênea. Portanto, é possível combinar as funções de Green  $G^{r,a}$ ,  $G^{>,<}$  e  $\Sigma$  com a teoria da DFT. Desta forma, podemos usar a densidade definida com funções de Green para os cálculos DFT:

$$\hat{n}(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi i} \int G^<(E, \vec{r}) dE, \quad (3.5)$$

onde:

$$G^<(E, \vec{r}) = \sum_{ij} G_{ij}^<(E) \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}). \quad (3.6)$$

As funções  $\phi(\vec{r})$  e  $\phi^*(\vec{r})$  são os orbitais atômicos usados como base.

A equação (3.5), nos mostra que precisamos de  $G^<$  para calcular a densidade. O cálculo desta função de Green esta relacionada com as funções de Green  $G^r$ ,  $G^a$  e  $\Sigma^<$ , como podemos ver pela equação (3.3). Na próxima seção veremos como calcular estas funções.

## 3.2 As funções $G^r$ e $\Sigma^<$

O caso de nosso interesse é do sistema composto por dois eletrodos e uma região de espalhamento, veja a figura 3.1. O Hamiltoniano apresenta uma forma simples:

$$\hat{H} = \hat{H}_{EE} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_{CC} + \hat{H}_{CE} + \hat{H}_{EC} + \hat{H}_{CD} + \hat{H}_{DC}, \quad (3.7)$$

onde  $H_{DD}/H_{EE}$  representa o eletrodo direito/esquerdo. O  $H_{CC}$  representa a região de espalhamento (o rótulo refere-se a centro). Os operadores  $\hat{H}_{CE/EC}$  e  $\hat{H}_{CD/DC}$  são as perturbações decorrente da interação das regiões. No decorrer deste capítulo, usaremos os índices subscritos EE, DD e CC para representar as regiões esquerda, direita e de espalhamento, respectivamente.

Os elementos de Hamiltoniano na equação (3.7) são obtidos com a DFT e por este motivo representam um sistema de elétrons não interagentes. Isso permite que reescrevamos a equação (3.7) como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (3.8)$$

onde  $\hat{H}_0$  é o termo de energia que contém os termos não perturbados:

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_{EE} + \hat{H}_{DD} + \hat{H}_{CC}. \quad (3.9)$$

O termo  $\hat{V}$  contém as perturbações:

$$\hat{V} = \hat{H}_{CE} + \hat{H}_{EC} + \hat{H}_{CD} + \hat{H}_{DC}. \quad (3.10)$$

Escritos desta forma, temos um problema de partículas livres sob a ação de  $\hat{V}$ . Essa característica permite calcular a densidade, definida com a função  $G^<$  e determinada por  $G^r$ ,  $G^a$  e  $\Sigma^<$ . Lembre que no caso da DFT, a densidade é a variável básica. No cálculo DFT, a equação a ser resolvida tem a forma:

$$(E_l \mathbf{S} - \mathbf{H}) \mathbf{C}_l = 0, \quad (3.11)$$

onde  $S$  é a matriz de *overlap*. A matriz  $C_l$  são os coeficientes da função de onda da equação de Kohn-Sham para a energia  $E_l$  e definem a densidade eletrônica. Neste ponto, já devemos estar familiarizados com esta forma e sabemos que a função  $G^r$  pode ser obtida pela equação:

$$(\mathbf{E}\mathbf{S} - \mathbf{H}) \mathbf{G}^r(E) = \mathbf{1}, \quad (3.12)$$



onde  $E$  é a energia e  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade. A ideia de calcular a função de Green num ponto complexo é algo padrão, porque evita os polos que podem aparecer ao considerar apenas valores reais para a energia  $E$ . É possível mostrar pelo formalismo de funções de Green que esta equação calcula a  $G^r$  através do uso do Hamiltoniano DFT, veja o apêndice C.4.

A solução da equação (3.12) é:

$$G_{CC}^r(E) = (ES_{CC} - H_{CC} - \Sigma_{CEC}^r(E) - \Sigma_{CDC}^r(E))^{-1}, \quad (3.13)$$

onde  $\Sigma$  são auto-energias. Estas funções representam a perturbação que os eletrodos exercem sobre a região central. Sua forma é:

$$\begin{aligned} \Sigma_{CEC}^r(E) &= V_{CE}^\dagger g_{EE}^r(E) V_{EC} \\ \Sigma_{CDC}^r(E) &= V_{CD}^\dagger g_{DD}^r(E) V_{DC}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

O  $g_E$  e o  $g_D$  são as funções dos termos que representam o eletrodo:

$$\begin{aligned} g_{EE}^r(E) &= (ES_{EE} - H_{EE})^{-1} \\ g_{DD}^r(E) &= (ES_{DD} - H_{DD})^{-1}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

A equação (3.13) determina a função  $G^r$ . A auto-energia  $\Sigma^<$  apresenta relações semelhantes as de  $\Sigma^r$  mostradas na equação (3.14) e definimos que:

$$\Sigma_{CEC/CDC}^<(E) = V_{CE/CD}^\dagger g_{EE/DD}^<(E) V_{EC/DC}. \quad (3.16)$$

O cálculo de  $g_{EE/DD}^<(E)$  depende da definição de uma função espectral e deixamos os detalhes no apêndice C.5. No final, temos que:

$$\Sigma_{CC}^<(E) = i (f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E)). \quad (3.17)$$

onde:

$$\Gamma_{CEC/CDC}(E) = i (\Sigma_{CEC/CDC}^r(E) - \Sigma_{CEC/CDC}^a(E)). \quad (3.18)$$

A equação (3.17) permite a definição de  $G^<$ :

$$G_{CC}^<(E) = i G_{CC}^r (f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E)) G_{CC}^a. \quad (3.19)$$

Lembrando que a forma da função de Fermi-Dirac é:

$$f_{E/D}^{FD}(E) = f^{FD}(E - \mu_{E/D}) = \frac{1}{e^{(E - \mu_{E/D})/KT} + 1}, \quad (3.20)$$

onde  $\mu_{E,D}$  o potencial químico e normalmente é o chamado nível de Fermi. Note que deixamos um índice para fazer referência aos eletrodos.

Observe que a equação (3.19) está determinada, pois mostramos como obter  $G^r$  e  $\Gamma_{CEC/CDC}$ . Para os nossos cálculos, a função  $G^a$  é igual a transposta conjugada de  $G^r$  e comentaremos mais sobre isso na próxima seção. Esta função é importante para o cálculo da densidade, como mostra a equação (3.5). Esta função também é importante para o cálculo da corrente e veremos isso mais a frente.

Antes de prosseguir, devemos fazer alguns comentários sobre a função e Fermi-Dirac no contexto do transporte. Observando a equação (3.19), notamos que o eletrodo da esquerda pode apresentar um potencial químico maior do que o do direito gerando assim a corrente. Pensando em termos de densidade de estados ou bandas de energia, todos os estados ou bandas abaixo do nível de Fermi estão ocupados por elétrons. Acima deste nível, está desocupado. Se em um dos eletrodos o nível de Fermi está maior, significa que os elétrons deste eletrodo estão mais energéticos. Estes elétrons tendem a ir ao outro eletrodo, porque os estados de mesma energia dos elétrons que estão chegando estão desocupados.

No caso de materiais com *gap* de energia, surgem definições como LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) e HOMO (*highest occupied molecular orbital*). Ao gerar um desequilíbrio, elétrons podem passar do HOMO para o LUMO e assim aumentar a condutância do material ou molécula. Ao aumentar ou diminuir o potencial químico na função de Fermi-Dirac, podemos movimentar o nível de Fermi, possibilitando tornar o LUMO ocupado ou o HOMO desocupado em certas regiões de um material fazendo com que exista uma corrente.

Nos materiais metálicos a movimentação do nível de Fermi em certas regiões também é válida. Mas nesses caso, os estados são normalmente *flat* através do nível de Fermi, considerando o material sem perturbação. Em outras palavras queremos dizer que o valor da densidade de estados num intervalo de energia  $[-E_1, E_2]$  é o mesmo. Então, qualquer deslocamento do nível de Fermi, mesmo pequeno, gera um desequilíbrio e conseqüentemente a uma corrente.

### 3.3 O contorno complexo para o cálculo da densidade

Definimos a densidade numa seção anterior, devemos ver como calcular na prática. Considerando o cenário de simetria de inversão temporal, a função avançada é  $G^a = (G^r)^\dagger$ . Com as três funções definidas,  $G^a$ ,  $G^r$  e  $\Sigma^<$ , podemos calcular  $G^<$  da equação (3.19) e usá-la para calcular a densidade definida em (3.5). No caso de um sistema em equilíbrio, é possível escrever a função  $G^<$  de uma forma mais simples pois a função de Fermi-Dirac é a mesma nos eletrodos ( $f_E^{FD} = f_D^{FD}$ ). Isso permite escrever:

$$G_{CC}^<(E) = -2if_E^{FD}(E)Im[G_{CC}^r(E)]. \quad (3.21)$$

Substituindo na equação da densidade (3.5):

$$n(\vec{r}) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f^{FD}(E - \mu) Im[G^r(E)]_{ij} \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j^*(\vec{r}) dE. \quad (3.22)$$

No momento, não estamos interessados na parte espacial da densidade e podemos nos concentrar na integral da energia:

$$\hat{D} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f^{FD}(E - \mu) Im[G^r(E)] dE, \quad (3.23)$$

onde

$$n(\vec{r}) = \phi_i^*(\vec{r}) \hat{D} \phi_j^*(\vec{r}). \quad (3.24)$$

No geral, sabe-se que a função de Green possui singularidades quando usamos valores reais para a energia. Com a finalidade de contornar esse problema, calcula-se a função  $G^<$  no plano complexo.

$$\hat{D} = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f^{FD}(E^+ - \mu) Im[G^r(E^+)] dE, \quad (3.25)$$

onde  $E^+ = E + i\delta$ . Existe outra vantagem em realizar o cálculo no plano complexo: quanto maior o valor de  $\delta$ , menos pontos são necessários para calcular a integral da equação (3.25). Discutiremos estas propriedades no decorrer desta seção.

O uso de um número complexo permite usar o teorema do resíduo para resolver a integral num contorno [77]:

$$\hat{D} = \frac{1}{\pi} Im \left[ \int_{C+L} dE^+ G^r(E^+) f^{FD}(E^+ - \mu) + 2\pi i KT \sum_{z_p} G(E_p^+) \right], \quad (3.26)$$

onde  $K$  é a constante de Boltzman e  $T$  é a temperatura. Para chegar a esta forma é preciso fazer uma mudança de variável, note que a integral e a função de Fermi estão em

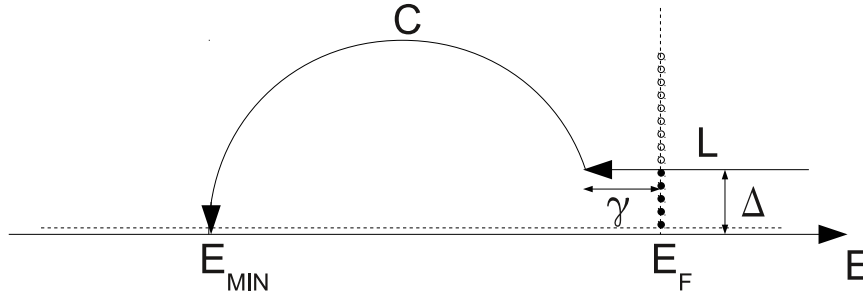


Figura 3.2: A representação do contorno de integração para o cálculo da densidade.

função de  $E^+$ . O índice  $C + L$  indica partes do contorno e são mostrados na figura 3.2. Lembre que estamos tratando o caso do equilíbrio. A integral é resolvida sobre pontos no contorno. Os pontos cheios sobre o nível de Fermi são os polos e são usados no cálculo da segunda parte da equação (3.26), cujo termo aparece por causa das singularidades relacionadas a função de Fermi Dirac.

Vamos explicar porque o contorno tem esta forma. Normalmente, os cálculos quânticos, como os da DFT, mostram que a densidade de estados (DOS) das estruturas têm picos que representam algum tipo de informação. Se fizermos o mesmo cálculo de DOS, mas agora considerando funções de Green e pontos apenas no eixo real ao invés do contorno  $C$ , veríamos a mesma DOS calculada pelos métodos que resolvem o problema de autovalores. Mas neste caso precisaríamos usar muitos pontos para descrever uma extensa faixa de energia com o menor incremento possível, pois não sabemos a posição dos picos e como estes se comportam. Observe a equação (3.26), veja que temos uma integral, logo infinitos pontos.

Estudos sobre o uso de funções de Green mostram que quanto mais longe do eixo real, menor é o número de pontos para uma descrição satisfatória [78]. Este estudo mostra que se há um pico na DOS calculada apenas com pontos no eixo real e refizermos o mesmo cálculo, com o mesmo número de pontos, mas considerando pontos no espaço complexo esse pico torna-se mais largo e de menor magnitude. Portanto, quanto mais longe do eixo real, mais o pico se torna largo e de menor altura. A informação não está sumindo mas se espalhando por uma extensa faixa de energia. A figura 3.3, mostra a situação descrita.

Em outras palavras, se tínhamos um pico em uma energia  $E_1$ , a informação só pode ser encontrada em  $E_1$ . Com a informação espalhada podemos achar a informação

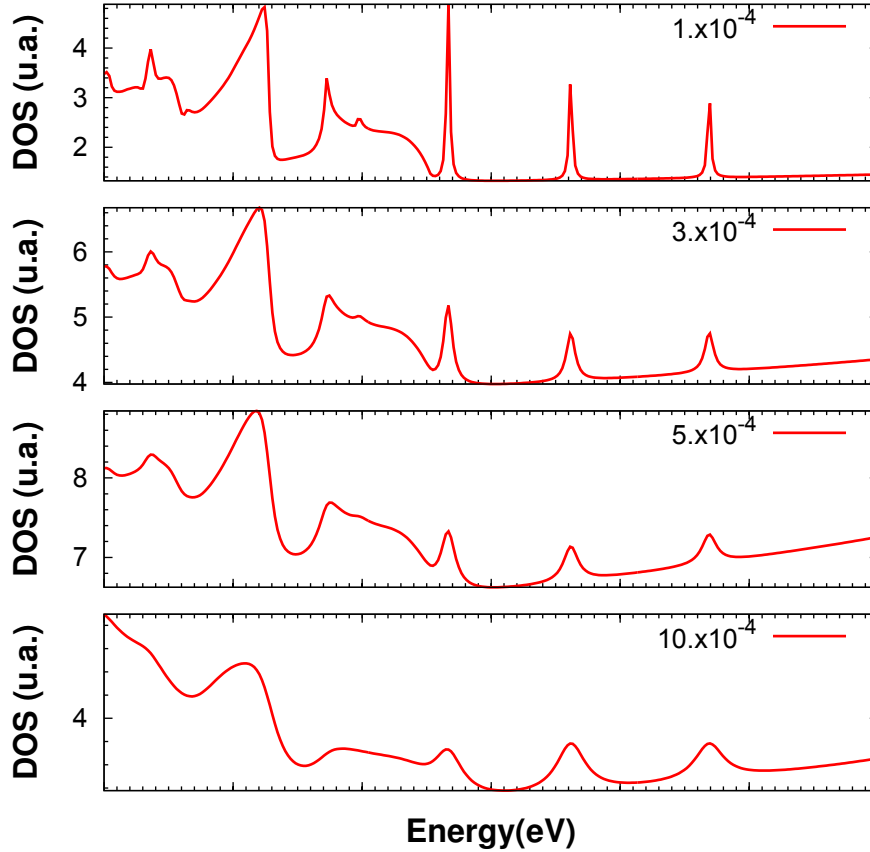


Figura 3.3: A dependência da DOS com o aumento da parte imaginária da energia  $E^+ = E + i\delta$ . A DOS é calculada com as funções de Green e os valores de  $\delta$  são aqueles mostrados da legenda.

do pico em  $E_1 \pm \Delta_E$ . Quanto mais longe do eixo real maior o intervalo  $2\Delta_E$  que podemos achar a informação. E se temos múltiplos picos? neste caso a informação dos picos, ao se espalhar vão se sobrepôr e isso é ótimo porque com apenas um ponto conseguimos informação de vários picos. O uso de pontos no espaço complexo permite que façamos o cálculo com poucos pontos economizando tempo. Por este motivo o contorno C com a forma da figura 3.2 é desejável. Um problema com esta descrição é que certas análises da DOS ficam comprometidas uma vez que os picos são suavizados. O número de pontos no contorno L também não precisa ser grande porque é uma região curta e a função de Fermi tende a anular a integral além do nível de Fermi.

Nesta questão de trabalhar no espaço complexo, devemos dizer que isso é importante para incluir estados localizados. Se fizermos o cálculo apenas no eixo real com as funções de Green, estes estados não serão descritos. Veja na equação (3.19) que  $\Gamma$  depende da interação do eletrodo com a região central. Se  $V = 0$ , então não há um

termo que acopla os estados do eletrodo com os da região de espalhamento, fazendo com que  $\Gamma = 0$ . Esta conclusão é alcançada segundo as equações (3.18) e (3.14). Dessa forma, a densidade é nula na ausência de  $V$ .

Entretanto, se há estados não dependentes do termo de acoplamento, estes estados não serão descritos pela teoria. Observou-se que estes estados localizados geralmente são polos no eixo real e não são considerados na função de Green com cálculos sobre pontos no eixo real. No espaço complexo estes polos são descritos e incluídos no cálculo da densidade.

No caso de não equilíbrio, a densidade pode ser calculada com (veja o apêndice C.8 para os detalhes):

$$\hat{D} = D_D + \Delta_E \quad (3.27)$$

$$\hat{D} = D_E + \Delta_D, \quad (3.28)$$

onde

$$D_{E/D} = -2i \int_{-\infty}^{+\infty} f_{E/D}^{FD}(E) \text{Im}[G_{CC}^r(E)] dE \quad (3.29)$$

$$\Delta_{E/D} = i \int_{-\infty}^{+\infty} G_{CC}^r(E) \Gamma_{CEC/CDC}(E) G_{CC}^a(E) (f_{E/D}^{FD}(E) - f_{D/E}^{FD}(E)) dE. \quad (3.30)$$

As matrizes  $\hat{D}_{D/E}$  são calculadas da mesma forma que no caso do equilíbrio, sendo feito em pontos de energia do contorno complexo até o valor de  $\mu_{E/D}$  que está dentro de  $f_{E/D}^{FD}$ . No caso das matrizes  $\Delta_{E/D}$ , os cálculos são feitos em pontos de energia do eixo real entre os valores de  $\mu_E$  e  $\mu_D$ . No caso de não equilíbrio, o cálculo de  $\Delta_{E/D}$  pode ser problemático por conta de singularidades, pois estamos considerando ponto de energias no eixo real.

As equações (3.27) e (3.28) são equivalentes do ponto de vista formal, mas isso não é verdade do ponto de vista prático e computacional. A implementação prática mostra que existe um erro numérico relacionado com o cálculo da  $\Delta_{E/D}$ , indicado por problemas de convergência nas integrais das equações (3.29) e (3.30). O erro numérico é descrito por:

$$\hat{N}_{erro} = D_D + \Delta_E - (D_D + \Delta_E) \quad (3.31)$$

Observou-se também que dependendo do sistema em estudo, um dos termos  $\Delta_D$  e  $\Delta_E$  são responsáveis pelo erro. Logo, uma solução para amenizar o erro é combinar

as equações (3.27) e (3.28) na forma de uma média ponderada:

$$\hat{N}_{\mu\nu} = w_{\mu\nu}\{(D_D)_{\mu\nu} + (\Delta_E)_{\mu\nu}\} + (1 - w_{\mu\nu})\{(D_E)_{\mu\nu} + (\Delta_D)_{\mu\nu}\}. \quad (3.32)$$

Ajustando o valor de  $w_{\mu\nu}$ , podemos minimizar o erro numérico relacionados ao cálculo das integrais. Este recurso nos mostra que precisamos calcular as duas densidades das equações (3.27) e (3.28). Então, precisamos de dois contornos semelhantes ao da figura 3.2. Uma centrada em  $\mu_E$  e outra em  $\mu_D$ , veja a equação 3.29. A integral da  $\Delta_{E/D}$ , precisa ser calculada entre os valores de energia  $\mu_E$  e  $\mu_D$ .

Resumindo, nesta seção vimos que o contorno no espaço complexo permite calcular as integrais evitando possíveis singularidades. Além disso, no espaço complexo precisamos de menos pontos para integrar a densidade eletrônica. No caso do sistema fora do equilíbrio, vimos que uma parte do cálculo da densidade pode ser feita da mesma forma que no caso do equilíbrio e a outra parte precisa ser calculada rigorosamente e no espaço real com uma malha fina de pontos. Com esta densidade calculada, podemos usar a mesma estrutura computacional dos pacotes de cálculos DFT fazendo a substituição da densidade calculada pelo problema de autovalores.

### 3.4 A corrente eletrônica

Nesta seção, calcularemos a corrente eletrônica sob o ponto de vista da teoria quântica. Normalmente, dentro do formalismo de operadores de criação e aniquilação, a forma da densidade é calculada por:

$$\hat{\rho}_E(t) = e \sum_{ij \in E} (S_{EE}^{-1})_{ij} c_{Ei}^\dagger(t) c_{Ej}(t). \quad (3.33)$$

Esta é a densidade eletrônica da região esquerda da figura **colocar figura 3.1** e esta escrita com uma base não ortogonal, este é o motivo da presença do termo  $(S_{EE}^{-1})_{ij}$  na equação (3.33). Os índices  $i$  e  $j$  percorrem os elementos matriciais pertencentes a região esquerda e este é o motivo do índice  $E$ , para lembrar que estamos nesta região.

Note que começamos a separar as regiões esquerda, central e direita, agora devemos mostrar como separamos os elementos do Hamiltoniano pensando nessas regiões:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} H_{EE} & V_{EC} & 0 \\ V_{CE} & H_{CC} & V_{CD} \\ 0 & V_{DC} & H_{DD} \end{pmatrix}, \quad (3.34)$$

onde os elementos não nulos representam um bloco de matrizes. Os índices  $E, C$  e  $D$  representam as regiões esquerda, central e direita, respectivamente. Os elementos de cada bloco de matriz contém elementos que pertencem a cada uma das regiões. Note que temos dois tipos de blocos:  $H$  e  $V$ . Fizemos isso para diferenciar os blocos cujos elementos pertencem exclusivamente a uma mesma região, neste caso  $H$ , e os blocos cujos elementos pertencem a regiões distintas.

De forma semelhante, a matriz de *overlap* fica:

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} S_{EE} & 0 & 0 \\ 0 & S_{CC} & 0 \\ 0 & 0 & S_{DD} \end{pmatrix}. \quad (3.35)$$

No geral, dentro da teoria de operadores criação e aniquilação, um operador pode ser escrito como:

$$\hat{A} = \sum_{ij} A_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (3.36)$$

assim temos que o Hamiltoniano fica:

$$\hat{H} = \sum_{ij} H_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (3.37)$$

A equação da continuidade para a região do eletrodo esquerdo pode ser definido como:

$$\frac{d}{dt} \langle \rho_E(t) \rangle - I_E = 0. \quad (3.38)$$

Analogamente, temos para o eletrodo direito:

$$\frac{d}{dt} \langle \rho_D(t) \rangle - I_D = 0, \quad (3.39)$$

onde  $\rho_{E/D}$  representa as densidades nas regiões de eletrodos esquerdo e direito, respectivamente. Da mesma maneira,  $I_{E/D}$  é a corrente nesses eletrodos.

Observando a equação (3.38), notamos que a corrente pode ser obtida pelo cálculo da derivada da densidade em relação ao tempo, dada pela equação (3.33). Fazemos isso através da equação de Heisenberg:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}_D(t) = (-i) [\hat{\rho}_D(t), \hat{H}] = [\hat{\rho}_D, \hat{H}](t) \quad (3.40)$$

A solução do comutador da equação (3.40), considerando bases ortogonais, é mostrado em detalhe no apêndice C.6:

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}](t) = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \left( V_{\alpha\beta} c_\alpha^\dagger(t) c_\beta(t) - c_\beta^\dagger(t) c_\alpha(t) V_{\beta\alpha} \right). \quad (3.41)$$



Substituindo as equações (3.41) e (3.40) na equação (3.38), obtemos:

$$I_E = (-i) \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \left( V_{\alpha\beta} \langle c_{\alpha}^{\dagger}(t) c_{\beta}(t) \rangle - \langle c_{\beta}^{\dagger}(t) c_{\alpha}(t) \rangle V_{\beta\alpha} \right). \quad (3.42)$$

Ao valor médio sobre os operadores criação e aniquilação, é identificado como a função de Green  $G^<$ . Fazendo uma transformação matemática:

$$I_E = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \int dt' \delta(t - t') (V_{\alpha\beta} G_{\beta\alpha}^<(t, t') - G_{\alpha\beta}^<(t, t') V_{\beta\alpha}). \quad (3.43)$$

O  $-i$  some porque faz parte da definição da função de Green:

$$G_{\alpha\beta}^<(t, t') = (-i) \langle c_{\alpha}^{\dagger}(t) c_{\beta}(t') \rangle. \quad (3.44)$$

A função  $G^<(t, t')$  pode ser escrita segundo uma transformada de Fourier:

$$G^<(t, t') = \frac{1}{2\pi} \int dE G^<(E) e^{-iE(t-t')}. \quad (3.45)$$

Substituindo a equação (3.45) na equação (3.43), obtemos:

$$I_E = \frac{1}{2\pi} \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \int dE (V_{\alpha\beta} G_{\beta\alpha}^<(E) - G_{\alpha\beta}^<(E) V_{\beta\alpha}). \quad (3.46)$$

Observe que o produto de matrizes é um traço:

$$I_E = \frac{1}{2\pi} \int Tr [V_{EC} G_{CE}^<(E) - G_{EC}^<(E) V_{CE}] dE. \quad (3.47)$$

Sob o ponto de vista de operadores criação e aniquilação, vemos que a corrente é proporcional a retirada de elétrons da região esquerda para a central e proporcional a retirada de elétrons da região central para a região esquerda. A equação (3.47) mostra esta situação. Se temos uma quantidade maior de elétrons saindo da região esquerda do que da região central, teremos uma corrente positiva. Caso contrário, teremos uma corrente negativa.

Como vimos, com a DFT calculamos a função de Green  $G^r$ . Por este motivo, é interessante escrever a equação da corrente (3.47) em função de  $G^r$  e isso é conseguido com:

$$G_{CE}^<(E) = G_{CC}^r(E) V_{CE} G_{EE}^{0,<}(E) + G_{CC}^<(E) V_{CE} G_{EE}^{0,a}(E) \quad (3.48)$$

$$G_{EC}^<(E) = G_{EE}^{0,r}(E) V_{EC} G_{CC}^<(E) + G_{EE}^{0,<}(E) V_{EC} G_{CC}^a(E) \quad (3.49)$$

O apêndice C.9 mostra como fazer o cálculo destas equações. Substituindo na equação (3.47), obtemos:

$$I_E = \frac{1}{2\pi} \int dE (f_E^{FD}(E) - f_E^{FD}(D)) Tr [\Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^r(E) \Gamma_{CDC} G_{CC}^a(E)]. \quad (3.50)$$

Esta é a forma da corrente no sistema fora do equilíbrio. Apesar do cálculo feito considerando-se apenas o eletrodo esquerdo, a corrente do sistema é o  $I_E$ , isto é,  $I = I_E$ . O apêndice C.9 mostra o cálculo do termo entre colchetes em maior detalhe.

### 3.5 Os códigos de DFT+NEGF

No início desta tese, códigos com a implementação dos métodos de transporte descritos nos capítulos anteriores não estavam disponíveis como "públicos". Este era o ano de 2007 e nesta época ouvia-se falar principalmente dos bem sucedidos TRANSIESTA e SMEAGOL [79]. No caso da primeira, este surgiu em 2003 após o trabalho de M. Brandbyge [77] e colaboradores, inclusive uma empresa foi fundada com o nome de **Atomistix A/S**. Esta empresa produziu o TRANSIESTA-C que continha a implementação do transporte segundo DFT+NEGF, mas era todo escrito em C ao contrário do código SIESTA que é escrito em FORTRAN. A empresa **Atomistix A/S** não foi bem sucedida e em 2008 surgiu uma nova empresa chamada **QuantumWise** que assimilou as implementações do TRANSIESTA. No caso do SMEAGOL, alguns grupos tiveram acesso a este código e puderam realizar estudos de transporte.

A solução de outros grupos foi realizar as implementações do transporte por si mesmos. Assim surgiu o código TRANSAMPA [80], desenvolvido pelo grupo do Prof. Dr. A. Fazzio e Prof. Dr. A.J.R. da Silva da USP. Este código contém implementações semelhantes ao do TRANSIESTA e conseguimos a permissão para realizar nossos estudos de transporte. Atualmente, existem vários códigos ou anexos que fazem transporte e são abertos aos grupos de pesquisa. Neste contexto, no final de 2009 o código do TRANSIESTA foi adicionado ao pacote SIESTA, sendo mais uma opção para o estudo de transporte. No nosso caso, durante quase dois anos usamos o código TRANSAMPA. Este código tinha algumas deficiências. Não ser otimizado, tornando os cálculos demorados, não era paralelizado e fazia apenas cálculos no equilíbrio. Quando surgiu a versão 3.0 do SIESTA (com o TRANSIESTA) migramos para este código, pois é otimizado, funciona em paralelo e calcula a parte de não equilíbrio. Ao que parece, o Dr. F. D. Novaes fez as implementações de transporte no SIESTA 3.0, e anos antes foi ele quem escreveu o código do TRANSAMPA.

## Capítulo 4

# As nanofitas de carbono com divacâncias

Neste capítulo, estamos interessados em estudar as propriedades eletrônicas de nanofitas de carbono com defeitos estruturais. Estes defeitos podem ser do tipo vacâncias ou do tipo Stone-Wales (SW). Algo que fizemos neste estudo foi definir a posição de menor energia destes defeitos em relação à borda da fita. Após definidas as estruturas de menor energia, passamos para o cálculo do transporte eletrônico nas fitas. Destes cálculos, vemos que o transporte através da estrutura é bem robusto, apesar dos defeitos. Notamos ainda que o momento magnético destas fitas pode ser aproveitado para o uso num sistema de filtro de spin (ainda que do ponto de vista teórico).

### 4.1 Efeito das bordas nas propriedades das fitas

As fitas de carbono são definidas segundo a borda que apresentam, podendo ter uma forma *armchair* ou *zigzag*. Estudos teóricos mostram que estas bordas definem as propriedades eletrônicas da fita [5, 33]. Se a borda for *armchair*, a fita apresenta propriedades de semicondutores [33]. No caso da borda *zigzag*, teríamos uma fita com propriedades semicondutoras ou metálicas. Neste caso, o comportamento depende do momento magnético (MM) que as bordas apresentam.

A fita de borda *zigzag* apresenta uma concentração de carga em suas bordas com momento magnético [5]. Como a fita apresenta duas bordas, temos duas configurações possíveis: uma paralela e uma antiparalela. A primeira ocorre quando temos os dois momentos das duas bordas alinhados na mesma direção de *spins*, e neste caso a fita apresenta característica metálica. No segundo caso, a fita apresenta as orientações dos momentos magnéticos em cada borda em direções contrárias, fazendo com que a fita apresente um comportamento semicondutor. A situação que acabamos de descrever é mostrada na Figura 4.1. Em relação à energia, nossos cálculos mostram que a borda com

configuração antiparalela mostra-se como a de menor energia por 100 meV. Portanto, as duas situações são quase degeneradas.

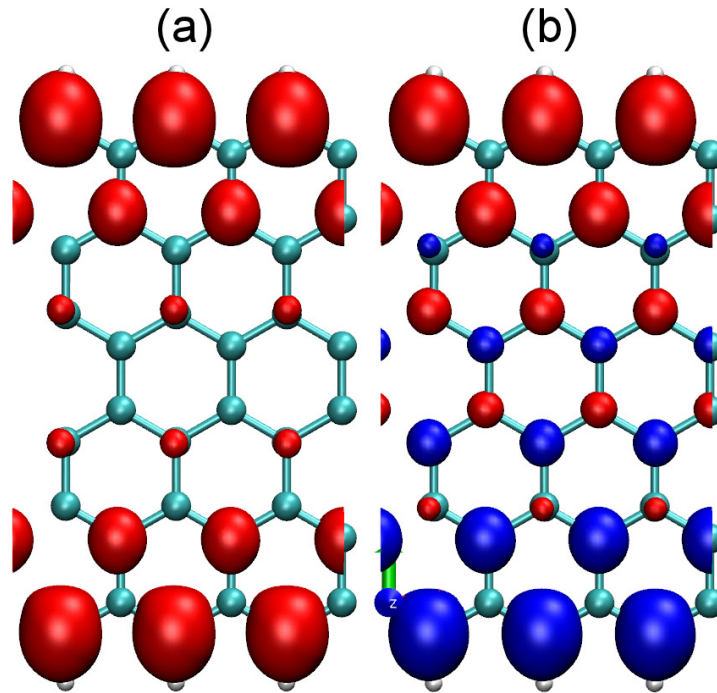


Figura 4.1: As densidades de estados para as fitas de carbono. (a) A orientação ferromagnética. (b) A orientação antiferromagnética.

A presença de momento magnético levou os pesquisadores a estudar estes sistemas e os estudos indicam que poderiam ser usados como materiais *Half-metal*. Estes um sistema *Half-metal* são aqueles nos quais teríamos uma condução de elétrons com apenas um tipo de *spin*, como por exemplo, elétrons de *spins*  $\alpha$ . A aplicação de campo elétrico e a inserção de impurezas mostraram-se os meios possíveis de conseguir tais sistemas [5,81].

No caso de um campo elétrico, a borda mostra-se fundamental para conseguir o efeito de *Half-metal*. Basicamente, neste caso, é observado o comportamento clássico de elétrons se deslocando sob a ação de um campo elétrico entre as bordas. Considerado a figura 4.2, retirada da referência [5], os elétrons tendem a ir do lado direito para o esquerdo (lembre que o fluxo de elétrons é contra o sentido do campo). Por isso, os estados dos elétrons na borda direita e abaixo do nível de Fermi, se deslocam para o nível de Fermi, mostrando a tendência de ficar desocupados. O oposto ocorre com os estados na borda esquerda, onde os estados acima do nível de Fermi tendem a estar ocupados. Note ainda que isso ocorre só com elétrons de spin  $\beta$ . Se o campo tivesse o sentido oposto, esse comportamento seria observado nos elétrons de spin  $\alpha$ .

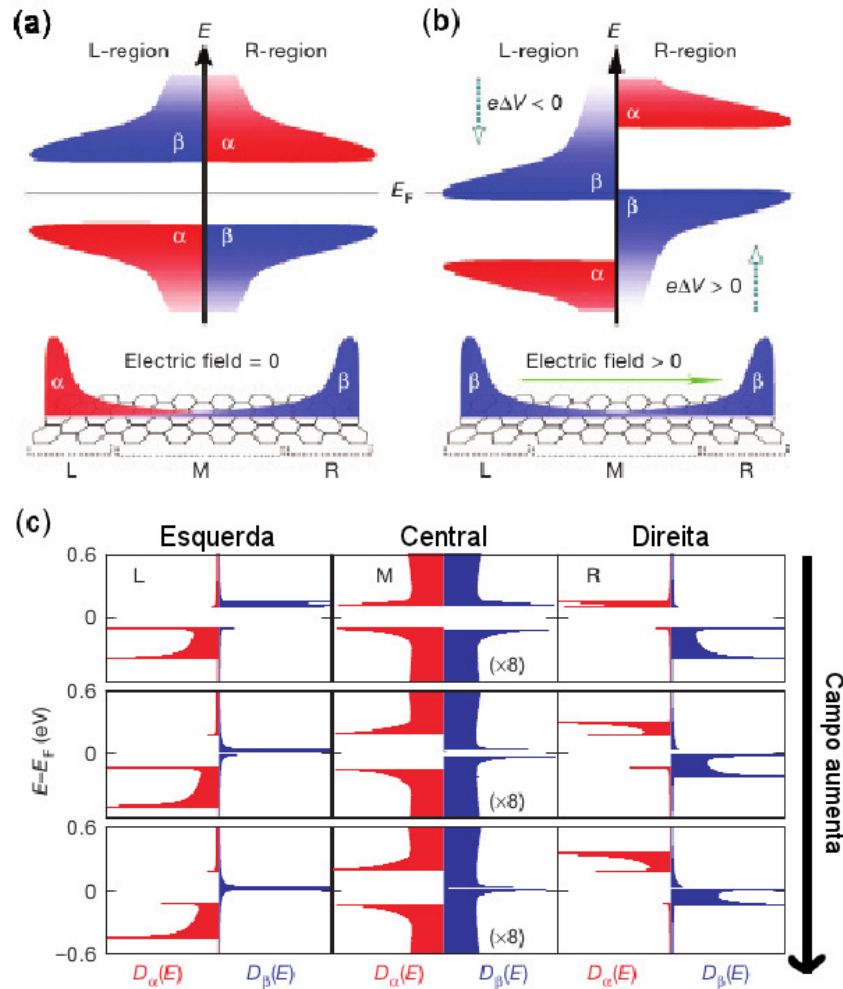


Figura 4.2: Esta figura foi retirada da referência [5] e representa a densidade de estados (DOS). As cores azul e vermelho representam *spin*  $\alpha$  e  $\beta$ , ou vice-versa. Os rótulos L, M, R representam as regiões esquerda, central e direita (respectivamente). (a) representa a situação sem campo elétrico na fita com configuração antiferromagnética. (b) representa a situação com campo. (c) é a DOS das três regiões em relação ao aumento da magnitude do campo. O campo aumenta de cima para baixo no item (c).

A outra forma disponível para conseguir o sistema Half-metal, é usar impurezas. Um estudo mostra que impurezas de boro afetam os estados de borda das fitas, favorecendo o aparecimento deste comportamento [81]. O estudo de transporte neste caso mostra uma anisotropia na transmissão dos elétrons com *spin*  $\alpha$  e  $\beta$ . Isso ocorre porque há o espalhamento destes elétrons pela impureza e, principalmente, nos elétrons com um dos *spins*,  $\alpha$  ou  $\beta$ . Entretanto, o motivo de um dos *spins* ser mais afetado do que o outro não é explicado, mas provavelmente é devido à perturbação dos estados de borda pela impureza.

Como dissemos anteriormente, a configuração paralela dos momentos das bordas favorece o comportamento metálico, por este motivo foi usada essa configuração para o estudo de transporte no caso das impurezas. Neste caso, um dos momentos magnéticos,  $\alpha$  ou  $\beta$ , é maior do que o outro e iremos chamar de majoritário. O menor momento chamaremos de minoritário. Se um é majoritário, fica claro que esse será mais afetado que o outro canal, pois apresenta uma maior quantidade de estados de elétrons no sistema. Os dados sobre a transmitância mostrado em [81] confirma essa conjectura, mostrando uma queda mais acentuada no transporte relacionado aos estados majoritários. Outra observação é que a anisotropia desses casos diminui com o aumento da largura da fita.

Desta maneira, a interação das impurezas com os estados de borda são importantes para definir suas propriedades de transporte. Isso motiva o estudo da influência dos defeitos estruturais nas fitas, porque os defeitos apresentam concentração de estados que podem afetar os estados de borda. A seguir, prosseguiremos ao caso dos defeitos estruturais.

## 4.2 Os defeitos estruturais em sistemas de carbono

O estudo de defeitos estruturais em estruturas de carbono não é novo. Já se estudou esse tipo de defeitos em nanotubos e em grafeno [21, 30, 31, 82, 83]. Entretanto, com a popularização dos processos para fabricação de grafeno, tornam-se possíveis novas estruturas, tais como as nanofitas e os nanofios de carbono. A vacância é um defeito criado ao retirar um átomo da estrutura. Ao tirar dois, teríamos o que chamamos de divacância, e assim por diante.

Uma das consequências da presença de defeitos em grafite é o aparecimento

de magnetismo [84]. Este assunto tem sido objeto de importantes publicações na última década. Em 2009, Cervenka e seu grupo reportaram o mesmo efeito magnético, mas em grafenos [85]. Em 2010, Ugeda e grupo publicaram que vacâncias introduzidas no grafite provocam profundas mudanças no seu comportamento físico, e convertem ele num material magnético [86]. Em abril de 2011, Michael Fuhrer reportou na a obtenção e o controle das propriedades magnéticas em grafenos [87].

O estudo de primeiros princípios foi realizado nesses tipos de defeitos [31], indicando que os defeitos formados pela retirada de um número par de átomos são mais prováveis, do ponto de vista energético. Logo, a divacância seria um defeito mais provável de ser encontrado no grafeno do que a vacância simples, motivando-nos a concentrar nossa atenção nesse defeito.

Um outro estudo teórico focado na estrutura com múltiplos defeitos, também favorece a divacância como o defeito mais provável de ser encontrado no grafeno. Usando um método de dinâmica molecular *tight binding*, há a indicação de que vacâncias separadas espacialmente podem se movimentar através da estrutura de grafeno até se encontrar e formar defeitos mais complexos [82]. Nesta simulação, defeitos formados pela combinação de divacâncias e de SW (são defeitos formados pela rotação de  $90^\circ$  de uma ligação de carbono) são formados. Estes defeitos possuem geometrias bem características, com pentágonos, heptágonos e octágonos, além dos hexágonos do grafeno. Isso certamente produz alterações na estrutura eletrônica do grafeno, e por isso foram simuladas em nanotubos de carbono com métodos DFT [21], com resultados que indicam anisotropia na transmitância assim como no caso de impurezas em fitas. No caso de fitas de carbono, estes defeitos mais complexos devem afetar os estados de borda, tornando interessante a caracterização deste problema.

### 4.3 O cálculo estrutural de fitas com defeitos

No nosso estudo de fitas de carbono, consideramos estruturas com borda *zigzag* e largura de 13,74 Å. Logo, estamos tratando de fitas pequenas comparadas com as obtidas em experimentos [1, 2], mas as melhorias significativas nos processos de microscopia permitem que esperemos uma produção deste tipo de estrutura no futuro. Nas fitas que consideramos, introduzimos os defeitos estruturais e simulamos todas as possíveis confi-

gurações de defeitos.

A simulação da estrutura, com a configuração de menor energia dos átomos, foi realizada com o pacote SIESTA. Consideramos nestes cálculos estruturas com 124 átomos. Usamos pseudopotencial de Troulier e Martins [54] com a aproximação GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof [55]. Na base estabelecemos um *mesh cutoff* de 300 Ry (lembrando que esse valor é equivalente ao usado em ondas planas). A grade de pontos k utilizada foi de  $1 \times 1 \times 9$ . As fitas de nossos cálculos foram construídas de forma que as distâncias entre as imagens fossem de pelo menos  $10 \text{ \AA}$  (lembrar que estamos usando condições periódicas de contorno). Consideramos a estrutura relaxada com a técnica de gradientes conjugados (CG) até que a força em todos os átomos estivesse menor do que  $0,03 \text{ eV/\AA}$ .

Introduzimos as divacâncias nas fitas retirando-se dois átomos da estrutura em questão. Com a ausência de dois átomos, os carbonos restantes tentam fazer novas ligações para compensar a falta destes átomos, formando geometrias diferentes dos hexágonos presentes na estrutura da fita pura. Assim, a estrutura do defeito apresenta dois pentágonos e um octágono, formando um defeito com forma bastante peculiar, que nomearemos como defeito 585, veja a figura 4.3. Além disso, podemos ter fitas com defeitos de diferentes simetrias, dependendo apenas de quais átomos serão retirados. Por exemplo, a retirada de dois átomos do centro da fita possibilita duas configurações. Uma altamente simétrica em relação aos processos de reflexão (em relação aos eixos x e y) e rotação (em relação ao eixo x), ver a figura 4.3(a), e outra assimétrica em relação ao processo de reflexão, mas simétrica ao processo de rotação, ver a figura 4.3(c).

Outro defeito possível é o do tipo Stone-Wales, produzido ao rotacionar uma ligação em  $90^\circ$ . Novamente, teremos estruturas com diferentes simetrias dependendo de qual ligação seja rotacionada. Esse defeito pode ainda ser introduzido no centro ou na borda da fita, aumentando assim as possíveis configurações, veja a figura 4.4. De nossos estudos, concluímos que os defeitos de SW aumentam a energia das fitas e por isso não devem ser muito prováveis nessas estruturas. A figura 4.4 mostra o aumento de energia e mostra ainda que é na borda onde o aumento é menor.

Uma outra possibilidade é combinar o Stone-Wales (SW) com o defeito 585 que descrevemos anteriormente, possibilitando novos defeitos. Desta forma, podemos criar defeitos com geometrias que apresentam três pentágonos e três heptágonos ou defeitos com quatro pentágonos e quatro heptágonos. Nomearemos estes defeitos como 555777 e



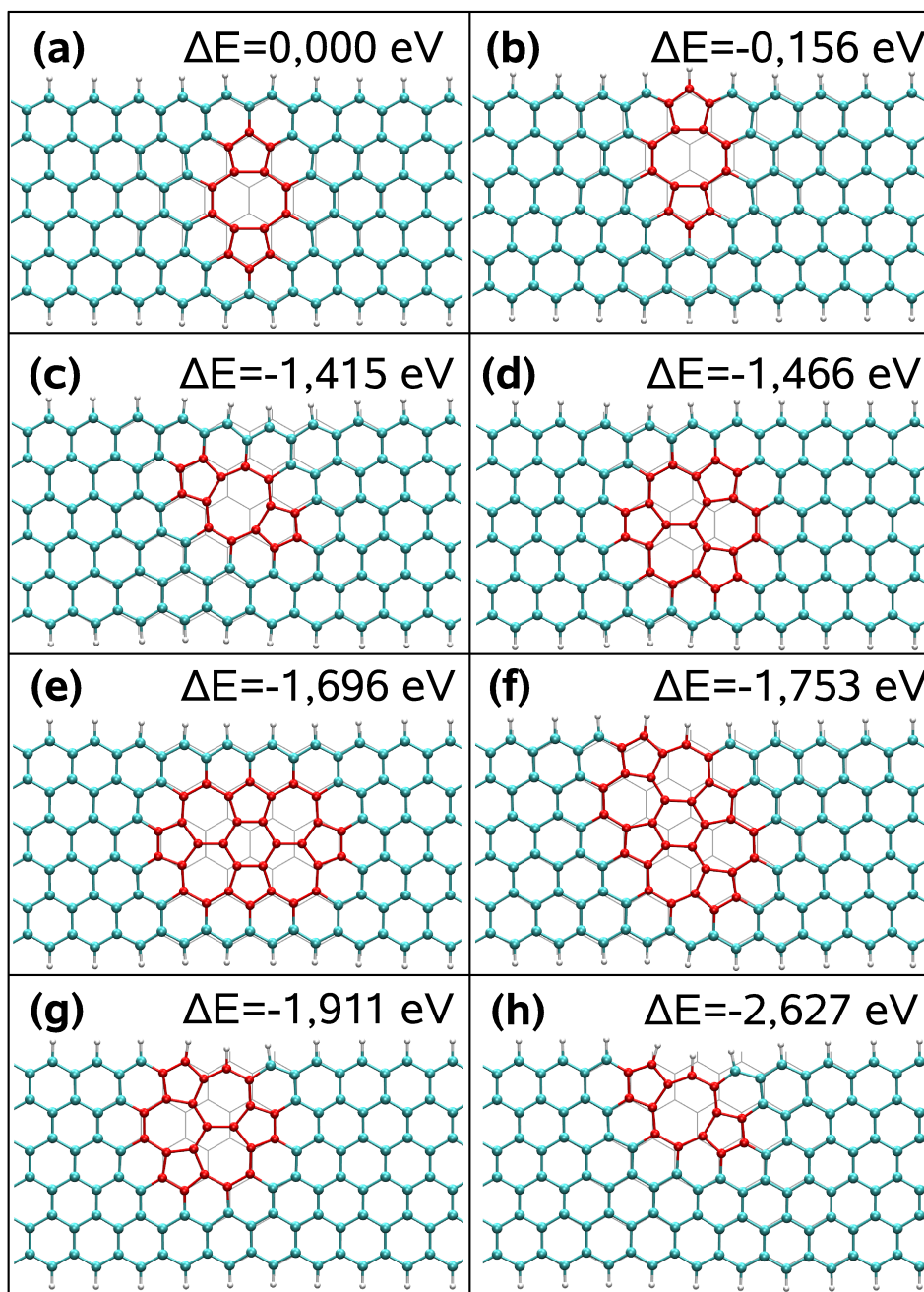


Figura 4.3: Estruturas de fitas com defeitos simuladas neste trabalho. Aqui consideraremos os rótulos 585 para divacância, 555777 para a divacância combinada com um Stone-Wales (SW) e 55557777 para a divacância combinada com dois SW. Consideraremos também os rótulos SF para simétrico em relação a reflexão e SR para simétrico em relação a rotação. Os valores de energia representam a variação de energia em relação ao caso com defeito simétrico no centro. (a) 585 no centro com SF e SR. (b) 585 na borda com SR. (c) 585 no centro com SR. (d) 555777 no centro com SF. (e) 55557777 no centro com SR e SF. (f) 55557777 extenso. (g) 555777 na borda. (h) 585 na borda.

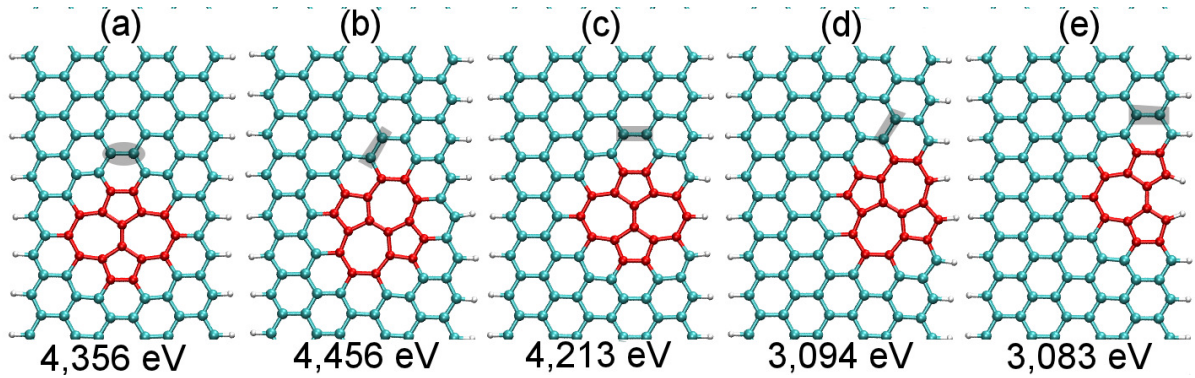


Figura 4.4: Estrutura da fita de carbono com defeitos de SW. Os valores de energia referem-se a variação de energia em relação a fita pura. As ligações hachuradas são equivalentes àquelas que foram rotacionadas para produzir o defeito SW. (a) defeito no centro da fita. (b,c) defeitos na região intermediária entre o centro e a borda. (d,e) defeito na borda da fita.

55557777, respectivamente. Como mostrado anteriormente, a presença de borda permite diferentes fitas dependendo de onde seja produzido o defeito, por causa da simetria. Na figura 4.3 são mostradas estas possibilidades, onde consideramos divacâncias combinadas com um e dois defeitos de SW.

Como no caso de defeitos SW puros, notamos que os defeitos na borda apresentam os menores valores de energia. As fitas com os defeitos 5557777 e 555577777 apresentam valores de energia menores do que as fitas com defeitos 585, exceto quando o mesmo está na borda e apresenta uma estrutura não simétrica, figura 4.3(h). No caso das fitas mostradas nas figuras 4.3(a-c), há duas ligações com valores maiores que o valor médio de  $1,44\text{\AA}$  apresentado no caso puro. As ligações a que nos referimos são aquelas formadas entre os carbonos que estavam ligados ao átomo que foi retirado e agora formam o pentágono na estrutura do defeito. Esses comprimentos longos, variam de  $1,60$  a  $1,67\text{\AA}$ , indicam que a ligação química não está bem formada e isso aumenta a energia total do sistema (na fita sem defeitos os comprimentos estão em torno de  $1,40\text{\AA}$ ).

Ao combinar os defeitos de SW aos defeitos 585 conseguimos eliminar as ligações com comprimentos grandes e por isso a energia da fita diminui. Logo, é uma tendência que os defeitos 585 se tornem mais complexos. No caso da figura 4.3(h), o defeito 585 não tem ligações com comprimentos grandes e isso ocorre porque na borda, juntamente com a configuração assimétrica, os átomos do defeito conseguem formar as ligações do pentágono deslocando poucos átomos ao seu redor. Já no centro, são desloca-

dos muitos átomos ao redor do defeito 585 para formar as ligações dos pentágonos, que não são quimicamente tão bem formados, como mencionamos anteriormente.

Analisando de outro ponto de vista, algo que poderia diminuir a energia do sistema da figura 4.3(h) em relação aos outros, seria os estados de borda. Então, para averiguar a influência destes estados, tomamos as estruturas das figuras 4.3(c) e 4.3(h) antes de serem relaxadas com o cálculo de CG (gradiente conjugado) e realizamos o cálculo DFT. Em outras palavras, retiramos dois átomos da fita para formar a divacância e realizamos o cálculo da equação de Schrödinger. Desta forma, esperamos que sejam retiradas as contribuições das ligações químicas formadas após a relaxação das posições atômicas usando o CG. Nossos resultados mostram que o defeito 585 da figura 4.3(h) sem relaxação tem uma energia menor do que o defeito da figura 4.3(c), sem relaxação também, por apenas 197 meV. Logo, esta é a contribuição dos estados de borda para a energia total da fita com o defeito 585. Com a relaxação, a diferença de energia entre os dois casos é de 1,2 eV, mostrando que a maior parte da redução da energia é devida a formação de novas ligações químicas.

Em outro trabalho, foi sugerido que os átomos das vacâncias seriam bastante móveis [82]. Considerando essa situação, podemos estimar quais fitas com defeitos são mais prováveis de ocorrer. Na figura 4.5 mostramos a possível evolução dos defeitos a partir dos defeitos 585, considerando as energias exibidas na figura 4.3. Lembrando da discussão feita anteriormente, sabemos que os defeitos 555777 são mais prováveis. Logo, é natural a evolução dos defeitos 585 para os 555777 através de SW.

Na figura 4.5 indicamos quais as rotações de ligações podem ser feitas para obter os defeitos 555777. Observe que consideramos também uma segunda rotação SW, favorecendo a produção de defeitos 55557777. No final, após as sucessivas rotações de ligações, temos duas estruturas. A estrutura (h), de menor energia entre todas, e a estrutura (e), uma situação meta-estável. Como exemplo, podemos extrair da figura 4.5 que uma das evoluções é

$$(c) \rightarrow (d) \rightarrow (f) \rightarrow (g) \rightarrow (h). \quad (4.1)$$

Isso é possível porque as energias destas estruturas obedecem a sequência:

$$(c) > (d) > (f) > (g) > (h). \quad (4.2)$$

Assim fica claro, do ponto de vista enérgico, porque a evolução ocorre da estrutura (c) para a estrutura (h). A nossa figura 4.5 fornece os detalhes sobre as rotações SW desta

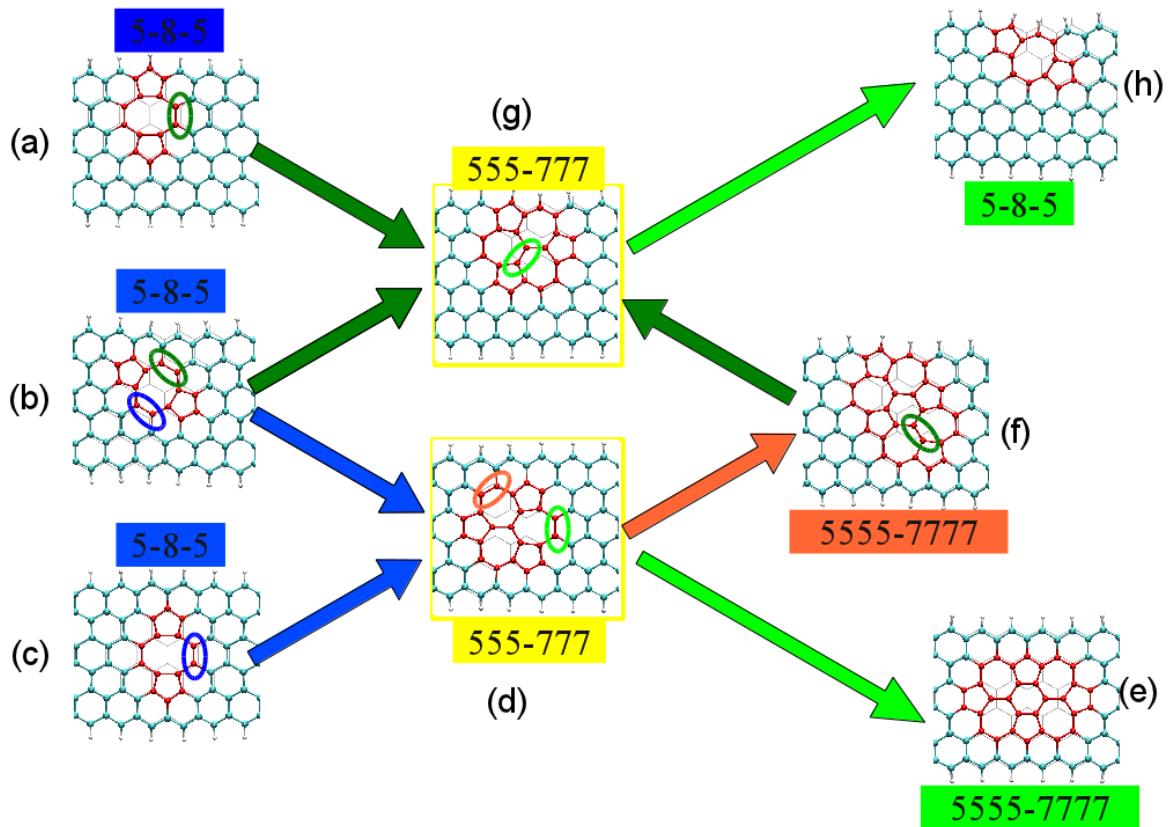


Figura 4.5: A evolução dos defeitos considerando as energias mostradas na figura 4.3. Os rótulos de (a-h) referem-se as estruturas da figura 4.3, rotuladas com estas mesmas letras.

evolução.

## 4.4 O cálculo de transporte das fitas com defeitos

Após realizar os cálculos DFT para determinar as estruturas de fitas com defeitos, passamos ao cálculo de transporte. Neste estudo, usamos o código TRANSAMPA, que contém a implementação da teoria DFT-NEGF, mostrada no capítulo 3. Primeiro, realizamos o que chamamos de cálculo de eletrodo, determinando seu Hamiltoniano e sua função de Green. Após isso, passamos ao cálculo de transporte para determinar a função de Green do sistema todo: eletrodo com a região de espalhamento (contém os defeitos estruturais). A partir da função de Green, é calculada a função de transmitância, que contém informação sobre a probabilidade de um elétron se propagar através da região com defeitos.

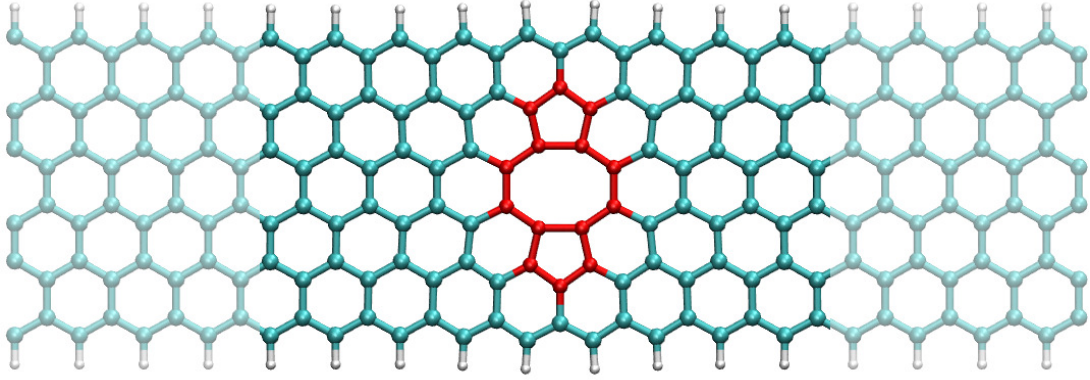


Figura 4.6: Estrutura da fita usada no cálculo de transporte. A região desbotada representa a região de eletrodo.

Na figura 4.6 mostramos uma das estruturas simuladas. As regiões desbotadas representam os eletrodos, com 56 átomos. A região central é a região de espalhamento e contém 124 átomos. Do ponto de vista estrutural, poderiam existir tensões na interface entre as regiões de espalhamento e de eletrodo ao substituir as estruturas mostradas na figura 4.3 no lugar da região de espalhamento mostrada na figura 4.6. Essa preocupação nos levou a realizar cálculos extras de relaxação para evitar estas tensões. Nestes cálculos fixamos apenas as posições dos átomos do eletrodo e deixamos os outros livres.

A partir dessas novas estruturas que calculamos, realizamos o estudo da estrutura eletrônica para comparar com os cálculos de transporte. Na figura 4.7, mostramos as bandas de energia correspondentes as estruturas da figura 4.3. No caso puro, vemos o comportamento metálico relacionado a configuração ferromagnética das bordas. Com a introdução dos defeitos, vemos a tendência das fitas de tornarem-se semicondutoras. A estrutura (a) da figura 4.7 apresenta ainda uma característica metálica e isso pode ser devido a configuração altamente simétrica que o defeito do mesmo apresenta.

No geral, a tendência semicondutora mostrada pelas bandas é esperado, porque o defeito introduz um potencial que torna-se periódico por causa da aproximação de supercélula do nosso cálculo DFT (o defeito se repete infinitamente nas imagens periódicas). Esse efeito já foi discutido em estudos de defeitos e de átomos adsorvidos em grafeno [31, 88]. No caso dos cálculos de transporte, considera-se a condição de contorno de sistema aberto (um defeito numa fita infinita) e por isso essa característica semicondutora deve desaparecer.

Entretanto, mesmo correspondendo a uma situação periódica, as bandas de

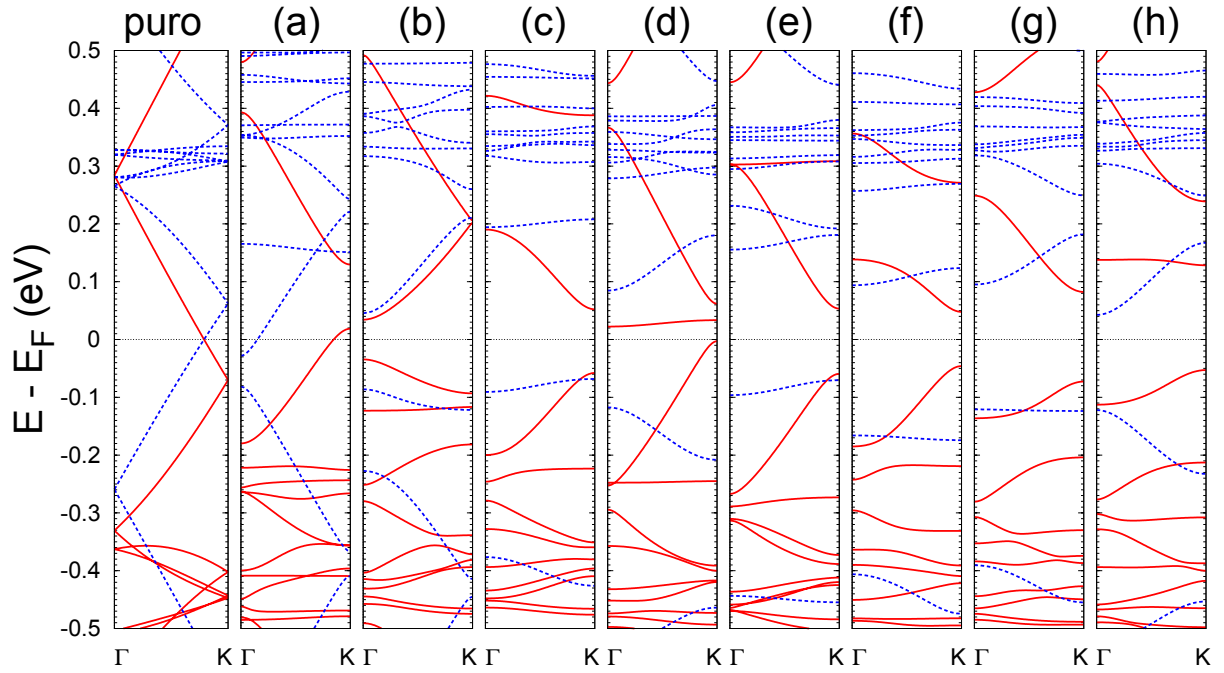


Figura 4.7: A bandas de energia das estruturas da figura 4.3 com os eletrodos (os rótulos mostrados aqui correspondem as estruturas da figura citada).

energia nos fornecem algumas informações interessantes. Note que há estados quase planos (do inglês, *flat*), indicando a formação de estados localizados. Da mecânica quântica básica, sabemos que os estados localizados nas bandas e na DOS, significam uma diminuição na velocidade dos elétrons. Além disso, pode haver o favorecimento do espalhamento dos elétrons que estão atravessando a região destes estados localizados, assim como no caso das impurezas de boro em fitas e em nanotubos de carbono [81, 83].

Na figura 4.8, mostramos a transmitância ( $T$ ) e a DOS das estruturas da figura 4.3 calculadas com o TRANSAMPA. O intervalo de energia considerado foi de  $-0,50$  eV a  $0,50$  eV. Notamos da comparação entre  $T(E)$  e  $DOS(E)$ , uma relação entre picos na  $DOS(E)$  com vales no  $T(E)$ . Segundo a análise de situações semelhantes em outros trabalhos [83, 89], concluímos que esta relação deve-se a efeitos de espalhamento devido a estados localizados. Algo interessante é que um pico fino/largo na  $DOS$  corresponde a um vale largo/fino na transmitância. Entretanto, há casos em que os picos na  $DOS(E)$  não tem correspondente do tipo vale no  $T(E)$ . Nestes casos, os estados destes picos devem estar delocalizados por toda a extensão da fita.

A anisotropia na transmissão é avaliada segundo a razão:

$$\xi(E) = \frac{T_{\alpha}(E) - T_{\beta}(E)}{T_{\alpha}(E) + T_{\beta}(E)} \quad (4.3)$$

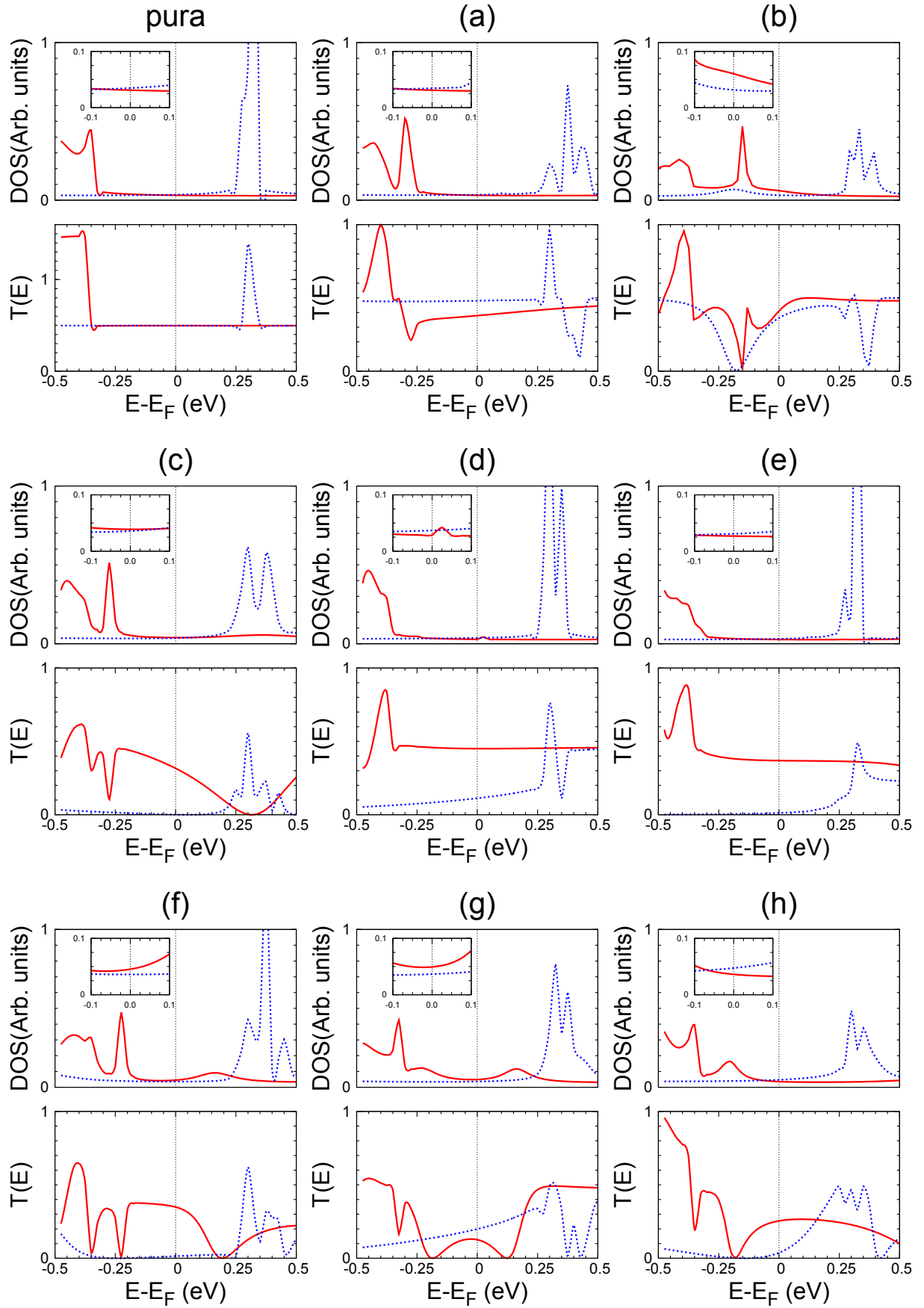


Figura 4.8: Curvas de transmissão e de DOS das estruturas estudadas neste trabalho (as linhas cheias são de spin  $\alpha$  e a tracejada são de spin  $\beta$ ). A letras de (a) a (h) referem-se as estruturas da figura 4.3.

Os valores da anisotropia para as fitas são mostrados na tabela 4.1. No caso da fita pura, temos  $\xi(0) = 0$ . Isto ocorre porque a transmissão tem valor de  $0,5 G_0$  por canal de spin. Note ainda que este valor se mantém numa faixa de energia de  $-0.2$  eV a  $0.2$  eV. No caso dos defeitos, vemos sempre uma queda na transmissão e um aumento na anisotropia, mostrando que os defeitos não afetam os canais de transmissão de forma equivalente. As fitas com defeitos no centro apresentam a transmitância de um dos canais de *spin* mais robusta, sem quedas relacionadas a vales.

Defeitos	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)
$\xi(E_F)$	11,75%	13,93 %	94,21%	60,14%	99,37%	92,28%	21,41%	74,57%

Tabela 4.1: Anisotropia de *spin* calculada com a equação 4.3 e no nível de Fermi ( $E_F$ ). Os rótulos de (a) até (h) estão relacionados com as estruturas da figura 4.3.

Os defeitos que afetam diretamente a estrutura da borda, produzem vales característicos de estados localizados, mostrando que os estados são importantes nas propriedades de transporte. Nos casos das estruturas (e) e (h), aquelas que consideramos as mais prováveis segundo a discussão da seção anterior, temos uma anisotropia de 94,21% e 74,57%, respectivamente. Logo, estas estruturas são boas em relação a anisotropia, sendo próximas do que chamamos de sistema *half-metal*.

Em destaque, temos a estrutura (e), pois é meta-estável, apresenta um alto valor na transmitância e uma alta anisotropia. Essas qualidades, mostram o potencial deste sistema para o uso como filtro de *spin*. A confirmação desta estrutura para tal fim, deve vir de estudos com dinâmica molecular e de um estudo mais aprofundado da estabilidade do momento magnético em relação a temperatura finita.

As densidades de estados exibidas na figura 4.8, não explicam a anisotropia observada nas curvas de transmitância. Com a finalidade de adquirir um maior entendimento desta questão, implementamos e calculamos a densidade de estados local (LDOS), que é uma função da energia e das variáveis de espaço. Da discussão feita anteriormente, mostramos que existe uma relação entre DOS(E) e T(E), e esperamos que a LDOS(E,r) também mostre alguma relação com a transmitância. A equação que calcula a LDOS é dada por:

$$\eta^\sigma(\vec{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0^+} \sum_{i,j} \text{Im}[G_{i,j}^\sigma(E + i\delta)] \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}), \quad (4.4)$$

onde  $\phi_i(\vec{r})$  são os orbitais usados no cálculo DFT do SIESTA. Os índices  $i$  e  $j$  denotam



todos os orbitais. O  $\sigma$  indica o *spin* e  $G_{i,j}^\sigma$  é a função de Green calculada pelo método de transporte do capítulo 3. O  $\delta$  leva a função de Green para o espaço complexo e é útil para evitar as singularidades do eixo real. Os índices de  $G_{i,j}^\sigma$  são devidas a escrita da mesma em função dos orbitais de base. Ao final do cálculo, o nosso programa fornece a LDOS calculada numa faixa de energia, isto é:

$$LDOS(\vec{r}) = \int_{E_i}^{E_f} dE \eta^\sigma(\vec{r}, E). \quad (4.5)$$

A figura 4.9 mostra a LDOS calculada com as equações 4.4 e 4.5 para a fita pura e para as estruturas (a), (e) e (h) da figura 4.3. Note que foram calculadas iso superfícies de dois valores, uma de  $0,2meV/Bohr^3$  e outra de  $0,1meV/Bohr^3$ . Fizemos isso porque a iso superfície de  $0,2meV/Bohr^3$  delimita a região do espaço que contém a metade dos estados totais, enquanto a região do espaço delimitada pelas duas isos superfícies contém a outra metade dos estados. Essa conclusão foi conseguida pela integração da equação 4.4.

No caso puro, notamos que os estados estão distribuídos de forma bastante uniforme na extensão da fita. Os estados  $\alpha$  formam um contínuo na direção do eixo da fita e na direção perpendicular a esse eixo. Os estados  $\beta$ , por outro lado, não tem o mesmo comportamento na direção perpendicular ao eixo, exibindo estados contínuos apenas na direção do eixo da fita. Desta forma, a boa transmitância da fita pura deve estar associada a distribuição contínua e uniforme dos estados na direção do eixo da fita.

A presença de defeitos modifica drasticamente os estados da fita pura. No caso do defeito (a) da figura 4.3, vemos que os estados são pouco afetados na borda e isso está coerente com as conclusões da análise de transmitâncias que fizemos anteriormente. Observe que os estados  $\alpha$  foram mais afetados, e vemos a concentração de estados no defeito. Esse é o motivo da transmitância relacionada aos estados  $\beta$  ser maior que a dos estados  $\alpha$ .

Os estados do caso (e) da figura 4.3 foram bastante afetados. Notamos uma concentração de estados  $\alpha$  nos átomos do defeito, mas ainda temos certa preservação dos estados de borda. Os estados  $\beta$  foram tão afetados que vemos um efeito de localização, fazendo com que os estados percam a forma contínua do caso puro. Isso explica a transmitância quase nula relacionada com os estados  $\beta$ .

No último caso, que é o defeito 585 na borda, observamos que os estados ficam muito concentrados no defeito, alterando bastante os estados de borda. Apesar disso,

vemos que os estados  $\alpha$  num dos lados da fita lembram ainda o caso puro. Os estados  $\beta$  são mais afetados. Observamos uma forte concentração de estados no defeito e há átomos que quase não apresentam estados, mostrando que a transmissão  $\beta$  não é boa. Os estados  $\alpha$  também devem causar espalhamento, mas como os mesmo mantém ainda características da fita pura, não dever ser tão intensos como no caso dos estados  $\beta$ .

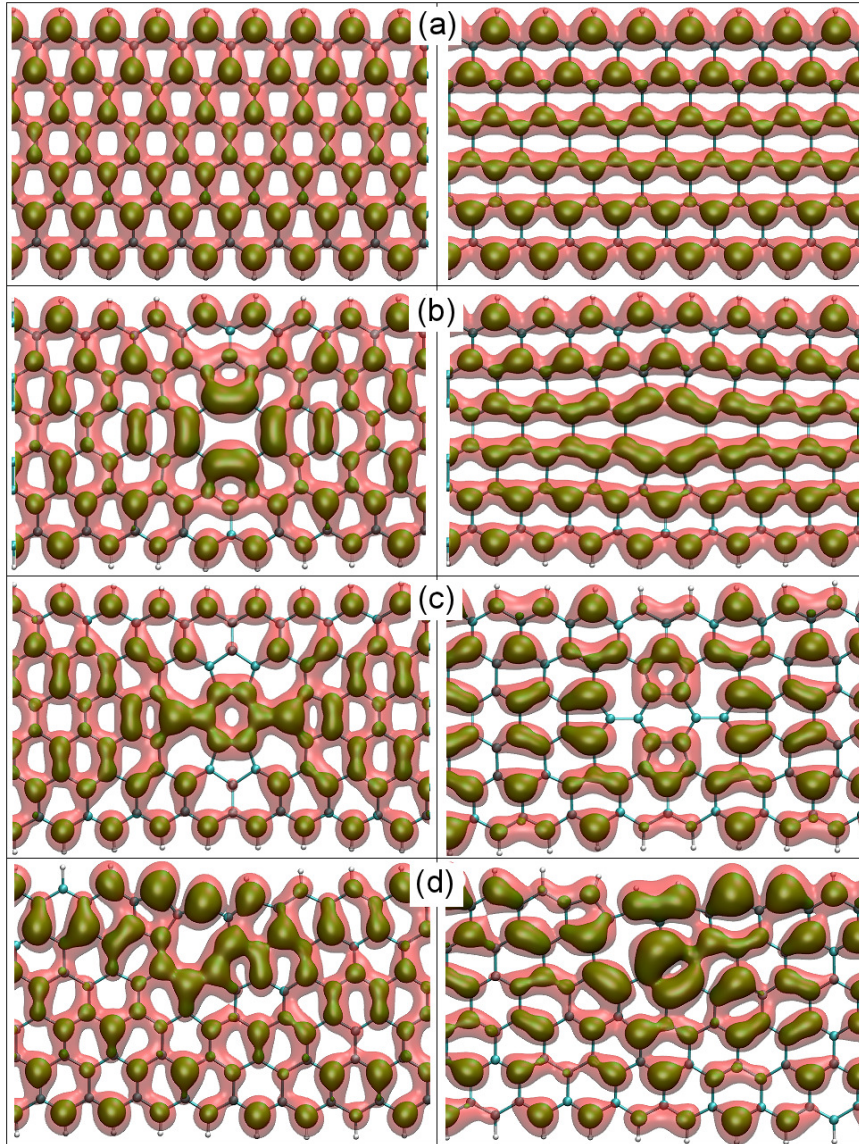


Figura 4.9: A LDOS da fita pura e de algumas fitas com defeitos no valor de  $E = 0$ . Aqui, as letras (b), (c) e (d) correspondem as estruturas (a), (e) e (h) da figura 4.3. As duas superfícies são calculadas nos valores de  $0,2meV/Bohr^3$  e  $0,1meV/Bohr^3$ , correspondendo as cores verde e vermelho, respectivamente. O lado esquerdo da figura são os estados  $\alpha$  e a direita temos os estados  $\beta$ .

## 4.5 O estudo de fitas mais largas e a base misturada

Na seção anterior, mostramos os resultados do nosso estudo de fitas estreitas com defeitos estruturais. Entretanto, um estudo mais completo requer que os mesmos cálculos sejam feitos em fitas mais largas. Do ponto de vista de estrutura, não esperávamos diferenças significativas em relação aos resultados mostrados na seção anterior, mas realizamos os cálculos dos principais defeitos em fitas com o dobro do tamanho das fitas estudadas na seção anterior, veja a figura 4.10.

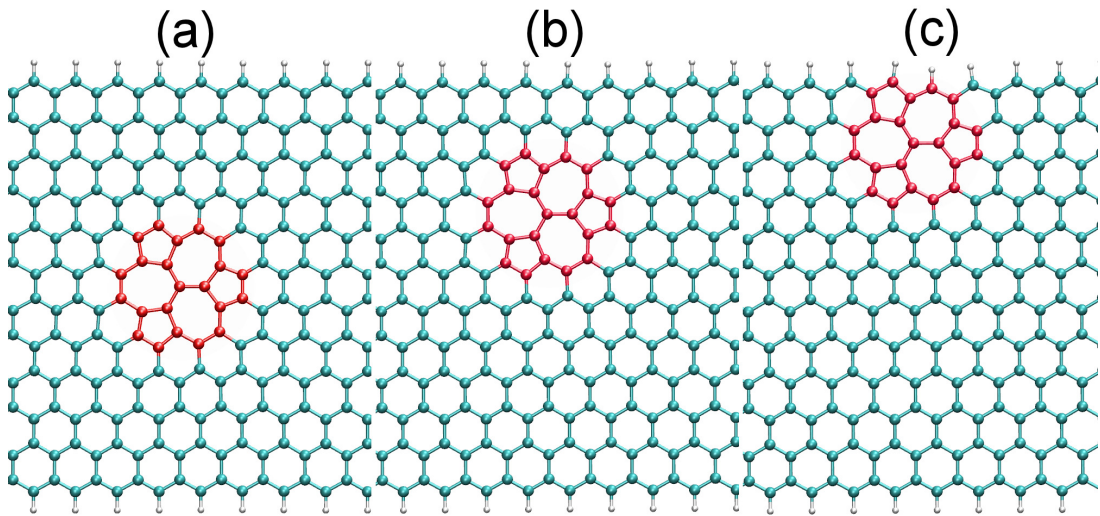


Figura 4.10: As fitas de carbono de 24 átomos na célula unitária e com a divacância combinada com o defeito SW: (a) no centro, (b) entre o centro e a borda e (c) na borda.

Em fitas mais largas, concluímos novamente que os defeitos tem uma preferência de estar na borda. Nesse caso, o defeito mostrado na figura 4.10c é o de menor energia. As diferenças de energia  $\Delta E$  das estruturas em relação com o defeito da figura 4.10a, são de  $-1,06eV$  e  $-2,00eV$  para as estruturas das figuras 4.10b e 4.10c, respectivamente. As outras tendências que discutimos anteriormente também são válidas neste caso. Portanto, não há novidades em relação a estrutura, restando estudar as propriedades de transporte. Num primeiro momento, é esperado que o transporte seja diferente das fitas mais estreitas, porque as bordas das fitas mais largas devem interagir de forma diferente por causa da distância entre as si. Outra questão, é determinar a influência da borda sobre o defeito. Com fitas mais largas, é possível posicionar os defeitos mais distantes da borda e assim estimar essa influência.

Um problema prático em se estudar as fitas largas é o aumento dos átomos na

estrutura, requerendo uma maior quantidade de processamento e de memória por parte dos computadores. Na época do nosso trabalho em fitas, tal estudo era inviável, porque o TRANSAMPA ainda não funcionava paralelo e havia um número bastante limitado de computadores disponíveis para o nosso estudo. Posteriormente, nosso grupo de pesquisa conseguiu mais computadores e foi liberado o código do TRANSIESTA (funciona em paralelo), tornando o estudo das fitas mais largas possível. Além disso, este novo código permite o cálculo do sistema fora do equilíbrio, em contraste com o TRANSAMPA. Entretanto, mesmo com um programa funcionando em paralelo, o custo computacional é bastante elevado, nos levando a busca por simplificações.

Alguns artigos realizavam o estudo de transporte com a base SZ ( $\zeta$  única). Esta base é bem menor que a DZP ( $\zeta$  dupla), usada como padrão na maioria dos cálculos. No caso do átomo de carbono temos 4 orbitais (uma para o  $\ell = 0$  e 3 para  $\ell = 1$ ), enquanto que na base DZP (melhor qualidade e normalmente usada como padrão) temos 13 orbitais (2 para  $\ell = 0$ , 6 para  $\ell = 1$  e 5 para  $\ell = 2$ , que são orbitais de polarização). Portanto, há uma diminuição bastante grande no custo computacional dos cálculos que usam a base SZ. Porém, a dúvida é sobre a qualidade dos resultados. A base SZ fornece resultados qualitativos bastante parecidos com os obtidos com a base DZP. Entretanto, no caso de fitas, há diferenças que achamos importante comentar e discutir.

Na figura 4.11, mostramos as transmitâncias para uma fita pura de mesma largura daquelas estudadas na seção 4.2. Observe que qualitativamente, a base SZ descreve o mesmo comportamento da base DZP. Entretanto, os picos não casam muito bem. Estes picos estão relacionados aos estados de borda, portanto são importantes para o transporte e devem ser bem descritos.

Uma conclusão imediata é que a base SZ não é satisfatória, uma vez que estamos buscando sistemas *half-metal* e essas diferenças podem ser importantes por estarem próximas do nível de Fermi. A base DZP tem mais graus de liberdade, sendo esperado que descreva melhor a física destes sistemas e por este motivo usaremos sempre esta base como sendo a correta. Entretanto, a base SZ é tão vantajosa computacionalmente que fica difícil despreza-la completamente. Isso nos motivou a investiga-la com a finalidade de determinar porque seus resultados diferem tanto da base DZP. Nossa expectativa, era de que esta análise poderia ajudar a determinar uma base menos custosa do que a DZP para tratar o caso de fitas.

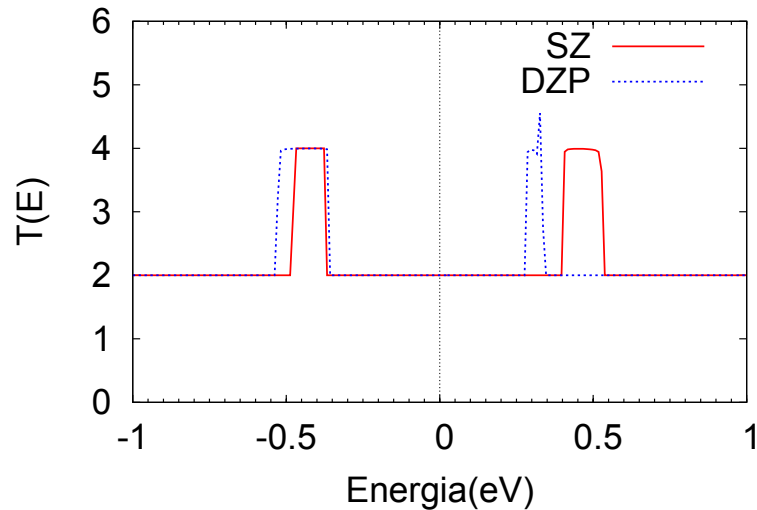


Figura 4.11: Curvas de transmitância das fitas puras nas bases DZP (azul) e SZ (vermelha).

A figura 4.12 mostra a célula unitária de uma fita estreita de carbono e a PDOS de cada um dos átomos. Como a célula é simétrica, basta considerar a PDOS do átomo 1 ao 6, porque a dos outros são equivalentes a estes. Observe que os resultados conseguidos com a base SZ e DZP diferem bastante, confirmando que os graus de liberdade para descrição dos átomos não é adequado quando temos uma base SZ. A diferença entre as duas bases aparece quando analisamos a PDOS, veja na figura 4.12 como os estados são muito diferentes nos átomos 2 e 4, sem picos. No centro da fita, a PDOS obtidas pelas bases DZP e SZ são semelhantes.

Esse resultado indica que precisamos descrever bem apenas os estados de borda. Logo, fizemos uma base misturada, que descreve os átomos da borda com DZP e os do centro com SZ. Os resultados são mostrados na figura 4.12 com o rótulo de "NOVA". Os átomos considerados com DZP foram os 1,2 e 4, além dos átomos de Hidrogênio (não mostrado). Os resultados da nova base são muito bons, mostrando uma excelente concordância com os resultados obtidos com a base DZP. Como mostrado na PDOS, há também uma melhora da transmitância. Portanto, esta é uma candidata para o tratamento de fitas mais largas.

O caso mostrado na nossa discussão, foi o de uma fita pura e sem defeitos ou impurezas. Um próximo passo para averiguar se a nova base é satisfatória, seria fazer o estudo numa fita com impurezas. No caso do boro, este átomo tem um caráter aceitador,

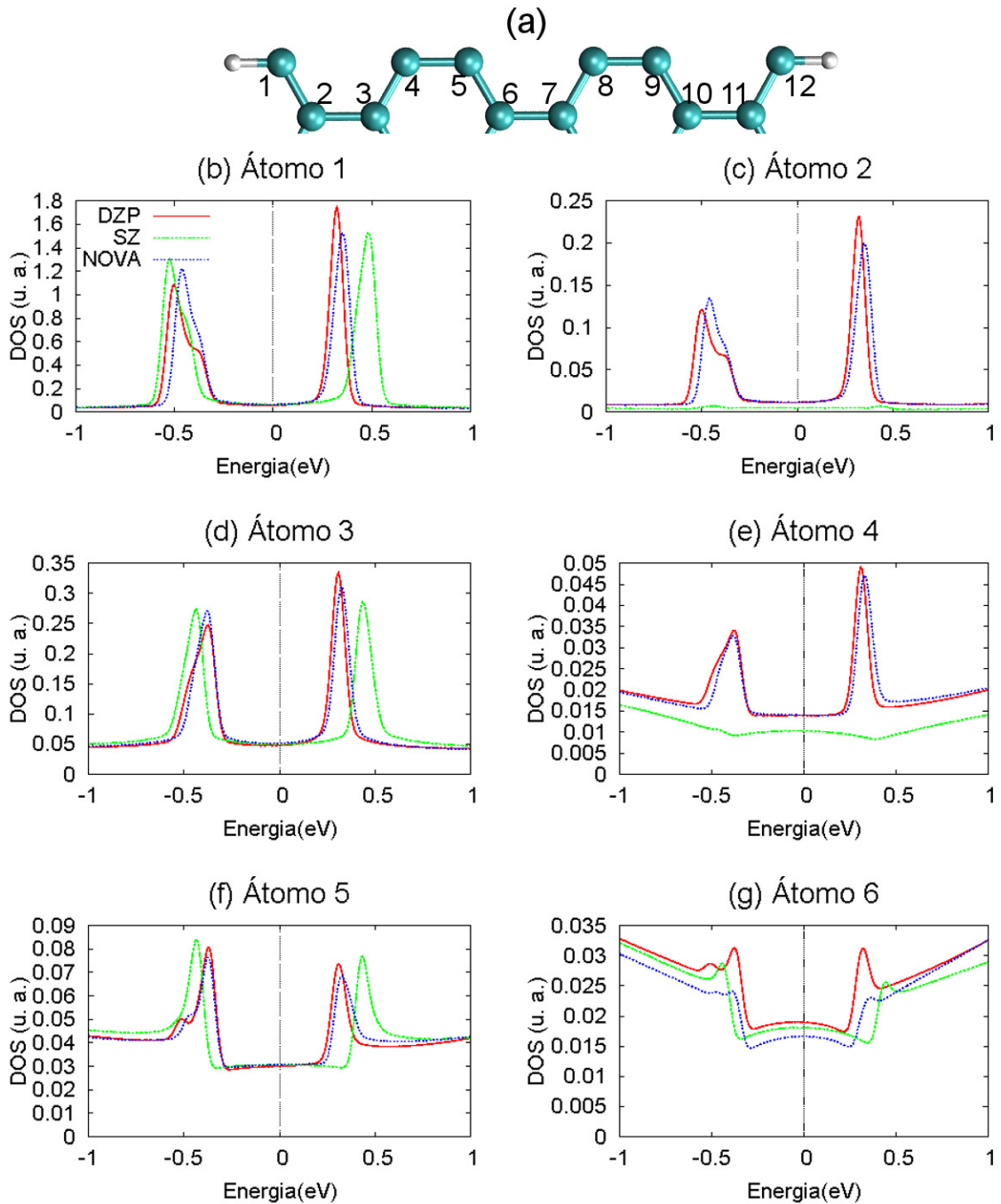


Figura 4.12: (a) estrutura da célula unitária. De (b) a (g) temos a PDOS correspondente aos átomos 1 ao 6 de (a). A PDOS é mostrada para 3 bases, a DZP, a SZ e a base que construímos combinando DZP com SZ. Na nova base, os átomos 1, 2 e 4 são representados na base DZP enquanto os outros são representados na base SZ.

ou seja, funciona como um buraco que absorve elétrons. Substituindo um dos átomos da fita por um de boro, realizamos cálculo de transporte nesse sistema. A figura 4.13(a) mostra a estrutura usada neste estudo da base.

O cálculo de transporte da fita com a impureza de boro fornece o resultado mostrado na figura 4.14(a,b). A primeira tentativa de uma base combinada DZP e SZ, mostra que a curva de transmitância rotulada como “NB” concorda bem com a curva conseguida com a base DZP. Notamos que essas diferenças ocorrem porque a base DZP provoca uma maior localização de estados por possuir 2 bases  $\zeta$ . Logo, confinamos os orbitais da base SZ alterando o *Energy Shift*. Este parâmetro, está relacionado com o confinamento da parte radial do orbital atômico.

A seguir, passamos para o estudo de base misturada. Calculamos várias bases SZ, variando os valores de *Energy Shift* de 50 meV até 1200 meV e usamos estas bases para descrever os átomos na região central das fitas enquanto mantivemos o restante dos átomos descritos com uma base DZP calculados com o *Energy Shift* de 50 meV. Dessa forma, temos várias bases misturadas possíveis e realizamos o cálculo de transporte com cada uma destas bases utilizando a estrutura da figura 4.13 como parâmetro. Do nosso estudo, concluímos que a base misturada construída com a base SZ de valor 850 meV para o *Energy Shift* fornece resultados quase idênticos aos obtidos com a base DZP. Na figura 4.14, mostramos a curva de transmitância da base misturada construída com este valor de *Energy Shift*, rotulada como “NBA”.

O nosso estudo indica que os valores de *Energy Shift* de 850 meV e 50 meV para as bases SZ e DZP, fornecem bons resultados para fitas com impurezas. Usamos esta nova base para calcular o transporte na fita com o defeito mostrado na figura 4.13(b) e os resultados são mostrados na figura 4.14(c,d). Observe a boa concordância dos resultados, mostrando ser uma base aceitável para o estudo de defeitos em fitas. Neste caso, medimos o tempo gasto para o cálculo da transmitância. Com a base DZP, o cálculo levou 10,7 horas para terminar, enquanto que com a base misturada levou apenas 5,82 horas. Isso representa uma economia de tempo computacional de 45,64%. Considerando apenas a densidade eletrônica, a economia de memória foi de 46,47%.

A base misturada discutida anteriormente, permite o cálculo de estruturas maiores, tais como as fitas mais largas que mencionamos no início do capítulo. Os defeitos estruturais que estudamos são aqueles mostrados na figura (4.10). Na figura 4.13(c),

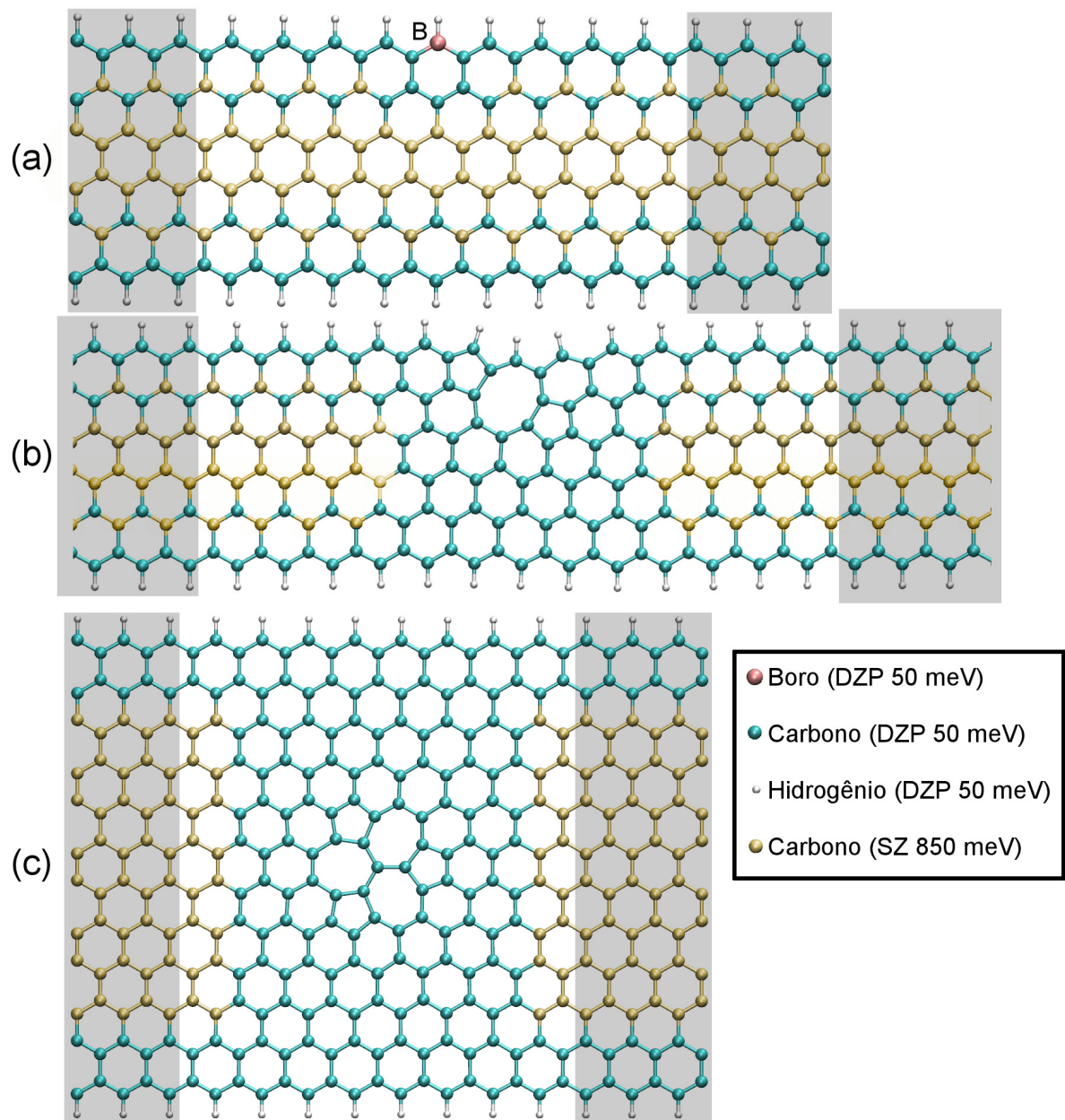


Figura 4.13: As fitas de carbono usadas para o estudo de base misturada (DZP+SZ). A região sombreada representa os eletrodos e identificamos também os átomos de carbono descritos com a base SZ. (a) Uma fita de carbono com uma impureza de boro. (b) Uma fita de carbono com o defeito 585 na borda da fita. (c) Uma fita larga (possui o dobro do tamanho das outras fitas estudadas) de carbono com um defeito do tipo divacância combinado com Stone Wales.



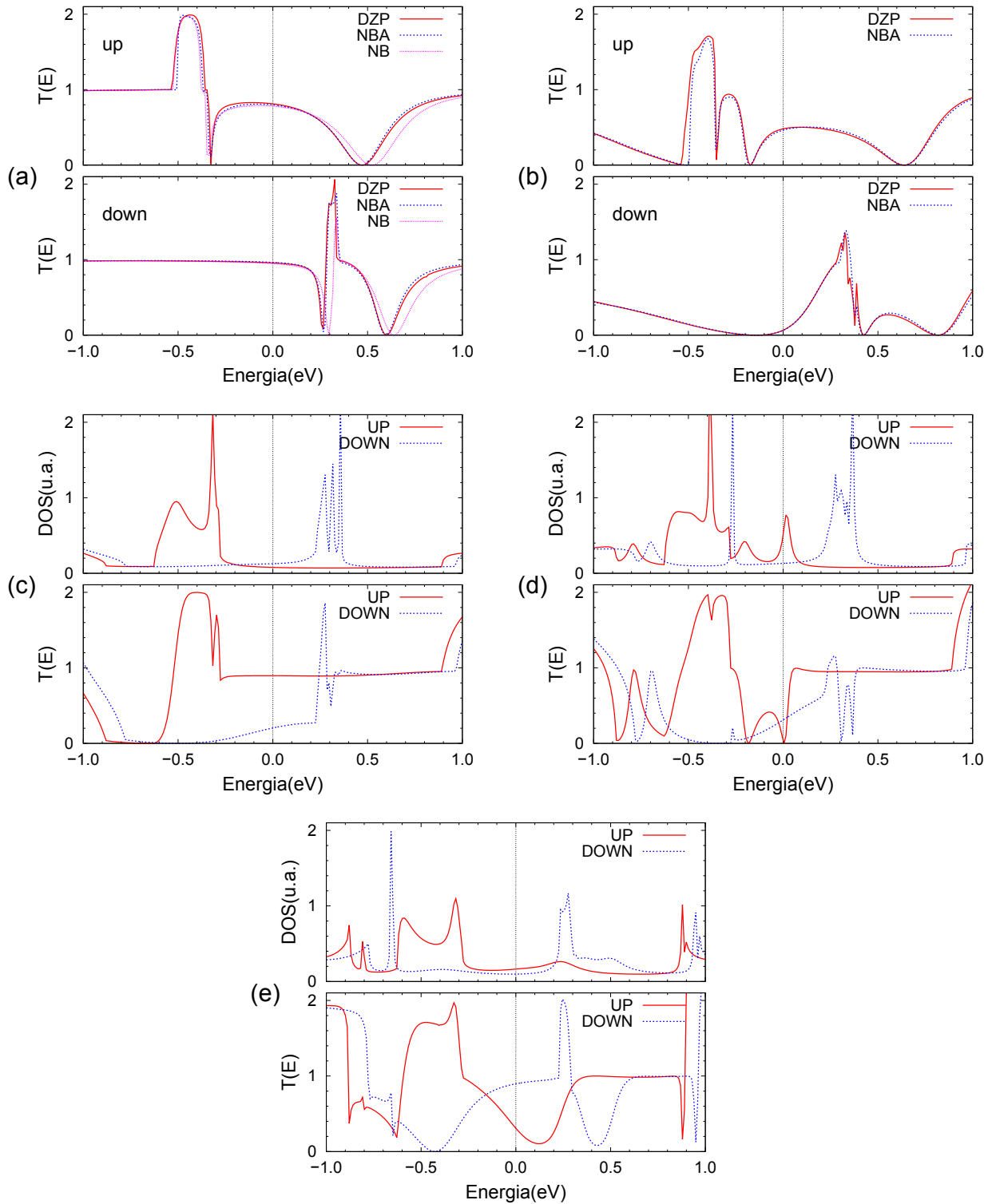


Figura 4.14: (a) As curvas de transmitância de fitas com impureza de boro. O rótulo “NB”, refere-se a uma base misturada, onde consideramos um *Energy Shift* de 50 meV para construção das bases DZP e SZ. No caso do rótulo “NBA”, usamos um *Energy Shift* de 50 meV e 850 meV para construir as bases DZP e SP, respectivamente. (b) Curvas de transmitância da fita de carbono com o defeito estrutural mostrado na 4.13(b). (c) A transmitância da estrutura da figura 4.10(a). (d) A transmitância da estrutura da figura 4.10(b). (e) A transmitância da estrutura da figura 4.10(c).

mostramos os átomos descritos com a base SZ e as regiões de eletrodo.

Na figura 4.14(c-d), mostramos as curvas de transporte calculadas em fitas mais largas e com a divacância combinada com o Stone Wales(SW). Observe que no centro há um domínio da transmitância do canal de *spin*  $\alpha$ , com uma anisotropia de transmissão de 62,55%(nível de Fermi). Estes resultados estão semelhantes aos observados no caso de fita mais estreita.

O defeito numa região intermediária entre o centro e a borda, figura 4.14(d), não apresenta uma transmissão uniforme numa extensa faixa de energia. Observe a existência de duas quedas bem acentuadas na transmissão, uma no valor de energia de 0 eV e outra em 0,19 eV. Ao comparar com a DOS (densidade de estados), notamos que há dois picos nos mesmos valores de energia das quedas de transmissão. Essa situação é análoga ao das fitas mais estreitas, o caso da figura 4.8(g), e os picos na DOS representam os estados localizados que provocam o espalhamento *backscattering* dos elétrons. A anisotropia neste caso é de 45,79%.

Na borda, o defeito produz o resultado mostrado na figura 4.14(e). Novamente, há a presença de picos na DOS que provocam o espalhamento *backscattering*. No canal de *spin*  $\alpha$ , vemos um pico largo em 0,25 eV na DOS, provocando a queda expressiva na curva de transmissão. No canal de *spin*  $\beta$ , a DOS mostra dois picos largos em -0,42 eV e em +0,42 eV, com as correspondentes quedas na transmissão. No geral, observamos uma mudança grande de comportamento, onde o canal de *spin*  $\beta$  torna-se maior que o de *spin*  $\alpha$ . A anisotropia no nível de Fermi é de 59,60% a favor da transmitância  $\beta$ . Esse comportamento contrasta com o caso do defeito no centro, em que o canal de *spin*  $\alpha$  predomina sobre o de *spin*  $\beta$ . A situação mostrada na figura 4.14(e) não tem análogo com os resultados das fitas mais estreitas, sendo portanto um novo comportamento relacionado a dimensão da fita.

Observados os resultados das fitas com defeitos mostrados nas figuras 4.14(c-e), conseguimos perceber um padrão. A fita com o defeito no centro não apresenta os picos de espalhamento *backscattering* na DOS, enquanto que os outros dois casos mostram estes picos. Logo, a quebra de simetria na estrutura da fita provoca os picos, pois a fita com o defeito no centro é mais simétrica que as fitas com os defeitos fora do centro.

Nas fitas mais estreitas, estudamos a LDOS para entender como os estados quânticos estão relacionados com o transporte eletrônico. A figura 4.15 mostra a LDOS

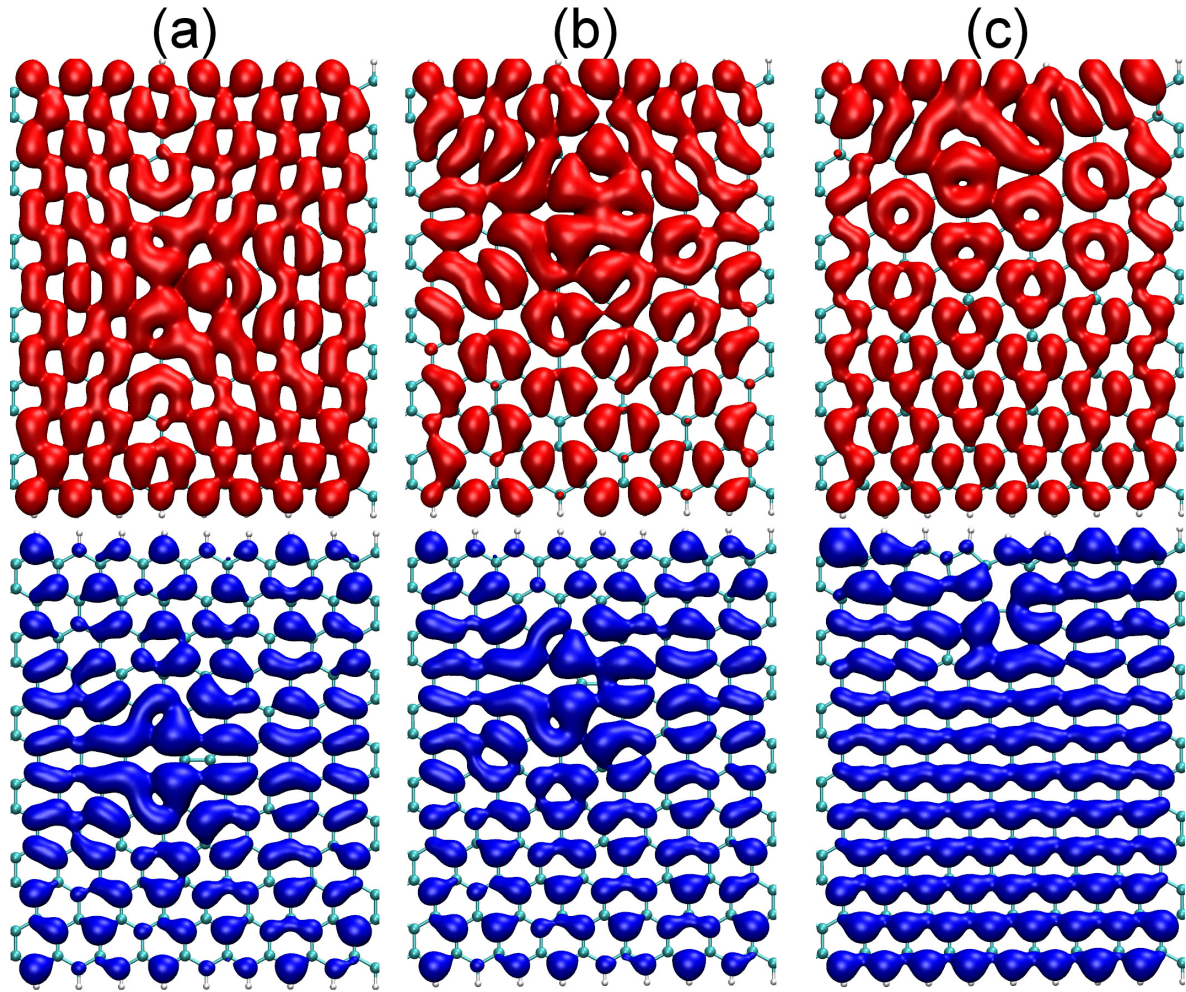


Figura 4.15: O cálculo da LDOS (densidade de estados projetada no espaço) entre as energias de  $-0,02$  eV e  $+0,02$  eV. As isosuperfícies foram plotadas no valor de  $5. \times 10^{-5}$   $eV/Bohr^3$ . (a) A fita com o defeito no centro. (b) A fita com o defeito entre o centro e a borda. (c) A fita com o defeito na borda. A cor vermelha(azul) representa os estados de *spin*  $\alpha(\beta)$ .

para as fitas mais largas. O defeito no meio, figura 4.15(a), mostra que os estados  $\alpha$  estão espalhados e bem uniformes, enquanto que os estados  $\beta$  estão formando pequenos sítios localizados. Isso explica porque a transmitância  $\alpha$  é maior do que a transmitância  $\beta$ . A fita com o defeito entre o centro e a borda, figura 4.15(b), tem estados  $\alpha$  ligeiramente localizados e uma forte concentração de estados sobre o defeito. Os estados  $\beta$  desta fita continuam localizados em alguns sítios. Isso explica porque as transmitâncias dos canais  $\alpha$  e  $\beta$  são baixas. A fita com o defeito na borda, apresenta os estados  $\alpha$  ligeiramente localizados, formando alguns sítios concentrados. Os estados  $\beta$ , apesar de possuírem alguma concentração de estados, estão bastante delocalizados através da fita.

As fitas com defeitos

$[L_i, L_f](10^{-5})$	Clean ribbon		Defect ribbon (center)		Defect ribbon (edge)	
	$L_S^\alpha$	$L_S^\beta$	$L_S^\alpha$	$L_S^\beta$	$L_S^\alpha$	$L_S^\beta$
-1 a 0	5,1	4,6	5,2	4,7	5,1	4,9
-9 a -1	9,6	13,1	26,7	13,4	16,3	11,3
-19 a -9	1,4	4,0	16,9	4,2	5,5	2,4
-29 a -19	0,2	1,3	10,6	1,3	2,0	0,3
$-\infty$ a -29	0,2	1,7	41,6	1,9	3,0	0,1
Total	16,5	24,7	101,0	25,6	31,9	19,0

Tabela 4.2: A tabela mostra a quantidade de estados  $L_S^{\alpha/\beta}(L_i, L_f)$ , veja a equação (4.6), na faixa de valores especificada pela primeira coluna e para as três fitas com defeitos. As faixas  $[L_i, L_f]$ , assim como os valores mostrados nas colunas  $\alpha$  e  $\beta$ , estão em unidades de  $eV/Bohr^3$ .

Esse comportamento explica a baixa transmissão do canal  $\alpha$  e a alta transmissão de  $\beta$ .

Afim de avaliar a concentração de estados, construímos a tabela 4.2, que mostra a quantidade de estados  $L_S$  numa certa faixa de valores, isto é:

$$L_S^\sigma(L_i, L_f) = \int d^3\vec{r} f_H[LDOS^\sigma(\vec{r}) - L_i] \times f_H[L_f - LDOS^\sigma(\vec{r})] \times LDOS^\sigma(\vec{r}), \quad (4.6)$$

onde  $f_H$  é a função Heaviside. Os valores  $L_i$  e  $L_f$  delimitam a faixa onde a LDOS é somada:  $[L_i, L_f]$ . O  $\sigma$  representa o *spin*  $\alpha$  e  $\beta$  (*up* e *down*).

As faixas da tabela 4.2, foram separadas desta forma porque conseguimos separar os estados delocalizados, nas faixas de  $[-1, 0]$  e  $[-9, -1]$ , dos localizados, no restante das faixas. Ao observar os resultados desta tabela, notamos claramente que a fita com o defeito entre a borda e o centro apresenta valores altos de estados localizados. Inclusive, o total de estados  $\alpha$  é muito maior que o total de estados  $\beta$ . Isso ocorre porque há um pico no nível de Fermi, como podemos ver na DOS da figura 4.14(d). Logo, estes são os estados que provocam o espalhamento *backscattering*. Na figura 4.16, mostramos os estados localizados correspondentes a estas faixas e note que os mesmos estão sobre o defeito. Esses estados, com valores tão altos, não são observados nas outras duas fitas.

Na fita com o defeito no centro, a quantidade de estados localizados é maior no

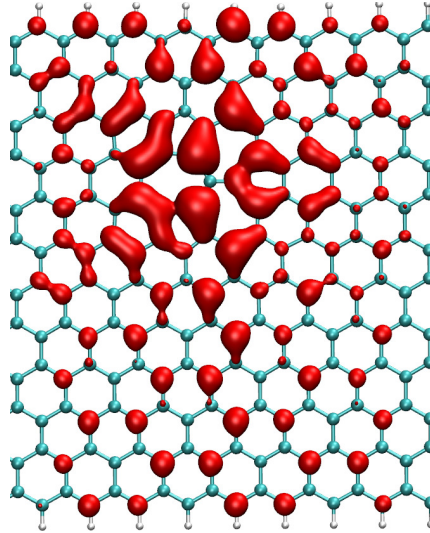


Figura 4.16: Estados localizados na fita com o defeito entre o centro e a borda ( $16 \times 10^{-5}$  eV/Bohr<sup>3</sup>).

*spin*  $\beta$  do que no  $\alpha$ , veja a tabela 4.2. Na fita com o defeito na borda, a situação se inverte e observamos uma diminuição dos estados localizados  $\beta$ . Desta forma, concluímos que os estados localizados estão relacionados com o baixo valor na transmissão, observados no canal  $\beta(\alpha)$  da fita com o defeito no centro(borda).

A figura 4.17 mostra a corrente nas fitas largas com defeitos. Observe que a corrente do canal  $\alpha$  das três fitas é bastante robusta e passa de  $5 \mu\text{A}$  no valor de  $0,3$  eV de voltagem. Essa situação está em acordo com os resultados da figura 4.14(c-e), pois há um grande valor na transmissão ao redor do nível de Fermi. No caso do canal  $\beta$ , notamos que a corrente é baixa para as fitas com o defeito no centro e na região entre o centro e a borda. Novamente, esse resultado está em acordo com as curvas de transmissão das figura 4.14(c,d). No caso do defeito estar na borda, notamos que a corrente é bem mais robusta, pois a transmissão  $\beta$  é mais alta neste caso, veja a figura 4.14(e).

Neste capítulo, estudamos as propriedades das fitas de carbono com divacâncias e defeitos de Stone Wales. Os defeitos na borda se mostram mais favoráveis energeticamente. No interior das fitas, os defeitos 555777 pu 55557777 são os mais favoráveis, assim como no grafeno. As propriedades de transporte destas fitas, com largura de  $13,34 \text{ \AA}$ , mostram uma anisotropia na transmitância de até 90%. Esta anisotropia se conserva mesmo em fitas mais largas, com  $26,68 \text{ \AA}$ . O uso do pacote TRANSIESTA, permitiu o cálculo da corrente, mostrando valores de até  $10 \mu\text{A}$ .

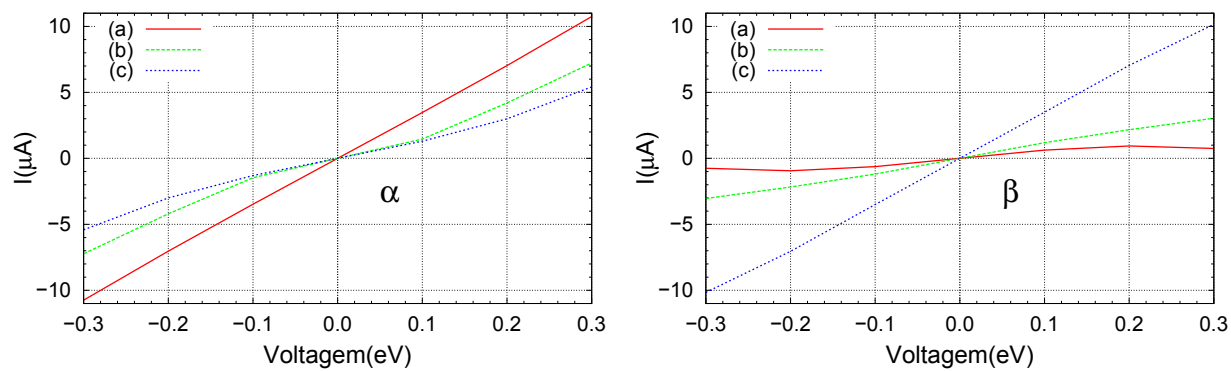


Figura 4.17: A corrente nas fitas largas com os defeitos no (a) centro, (b) entre o centro e a borda, (c) na borda.

## Capítulo 5

### Os nanofios de carbono

Neste capítulo, abordaremos o caso dos nanofios feitos com átomos de carbono. Na última década, aconteceram grandes avanços nas técnicas de microscopia, favorecendo uma maior capacidade de manipulação de átomos leves na escala de poucos nanômetros [26, 27, 34]. Nesse contexto, fitas e fios de carbono são sistemas disponíveis do ponto de vista experimental por serem reproduzíveis por tais técnicas.

Do ponto de vista teórico, o transporte em fios de carbono já foi estudado com métodos mais simples, um exemplo é o *tight-binding*, e com o método que usamos nesta tese. Num desses estudos, mostra-se que eletrodos de ouro tornam os fios metálicos por causa de doação de elétrons [90]. Além disso, estes fios exibiram uma condutância oscilatória em relação ao número de átomos nos fios. Os fios com um número par de átomos apresentam uma condutância pior que os fios com um número ímpar de átomos. Recentemente, estudos usando cálculos de polarização de *spin* mostraram que além da condutância oscilatória, estes fios apresentam uma alta polarização na condutância [36]. Nesta tese, estudamos estes fios afim de fornecer uma explicação para tal comportamento.

No capítulo anterior, abordamos o caso de nanofitas de borda *zigzag*, por estas serem metálicas segundo os cálculos DFT. Os métodos experimentais que citamos anteriormente mostram que os fios formados estão ligados a estruturas como as fitas, é natural usarmos as fitas que estudamos anteriormente como estruturas de sustentação e de eletrodos para o estudo dos fios. A seguir, mostraremos o estudo de estruturas compostas por fios e fitas de carbono. Após isso, exporemos os resultados do nosso estudo de transporte usando o método descrito no capítulo 3 e implementado no pacote TRANSIESTA.

## 5.1 Estudo estrutural dos fios de carbono

Os fios de carbono são produzidos experimentalmente pela irradiação de uma fita de carbono por um feixe de elétrons. Desta forma, átomos de carbono são retirados sucessivamente das bordas da fita até formar os fios. Inspirados por este procedimento, fizemos o mesmo com as fitas, retirando sucessivamente os átomos a partir das bordas da fita para formar os fios.

Na figura 5.1(a-b), mostramos como os átomos podem ser retirados da fita para formar os fios. A célula unitária (célula base) é mostrada na figura 5.1(a), onde mostramos também que a retirada sucessiva de várias dessas células pode produzir um fio. No caso desta figura, retiramos 3 células para produzir um fio com 6 átomos. Na figura 5.1(b), mostramos outras escolhas de corte que consideram a retirada de uma célula e meia como critério. Esses cortes produzem os fios mostrados nas figuras 5.1(c) e 5.1(d).

Observamos que estes cortes produzem fios e bordas com diferentes simetrias. Considerando o critério de corte segundo a retirada sucessiva de células unitárias, vemos que as bordas ficam arredondadas numa das fitas e temos um fio com um número par de átomos. O outro procedimento, a retirada de uma célula e meia, produz fitas com bordas mais simétricas e fios com um número ímpar de átomos. Adotamos estas formas de corte para aproveitar uma trilha *zigzag* de átomos no meio da fita para formar o fio. Outra forma de pensamento, é a de que alguns átomos fora da trilha *zigzag* podem migrar para esta trilha e formar fios de qualquer número de átomos. Obviamente, o processo experimental pode produzir formas muito mais complexas de bordas e fios com qualquer número de átomos. Com a finalidade de simplificar o problema, nos concentraremos em situações mais simétricas como a mostrada na 5.1(d) porque estamos interessados em estudar principalmente as propriedades do fio principalmente.

O fio ligado as fitas devem estar suspensas e por isso podem estar sujeitas a tensões [91]. No caso de fios metálicos de ouro, estas tensões esticam a estrutura *bulk* de átomos de ouro até formar os nanofios. Logo, as tensões devem ter uma influência importante nos fios, pois devem esticá-los. Nas nossas simulações, partimos das estruturas cortadas segundo o procedimento descrito anteriormente e esticamos o fio a partir de sua forma *zigzag* original. Inicialmente, queríamos estudar as propriedades dos fios sem muita tensão. Por este motivo, fizemos cálculos, em que variamos o comprimento do sistema composto por fio e fita para determinar a estrutura com a menor energia total. Nesse



estudo, também consideramos fios com diferentes números de átomos.

Nos cálculos realizados para determinar as estruturas de menor energia e com a menor tensão, fixamos uma célula unitária da fita, figura 5.1(a), para estabelecer uma condição de *bulk*. Então, variamos o tamanho da caixa na direção do eixo da fita por valores de  $0.2\text{\AA}$  para determinar o tamanho otimizado da caixa em que a energia do sistema fosse o menor possível. Nas outras direções, perpendiculares ao eixo da fita, consideramos a caixa com dimensões de  $50\text{\AA}$  para simular o vácuo entre as imagens periódicas. Usamos a aproximação GGA na formulação de PBE para tratar o funcional de correlação e troca. A relaxação dos átomos foi feita usando CG (gradiente conjugado), com o critério de tolerância de forças de  $0,03\text{ eV/\AA}$ . A grade de Monkhorst e Pack usada foi de  $1 \times 1 \times 9$ . A base usada foi a DZP (zeta dupla e polarizada).

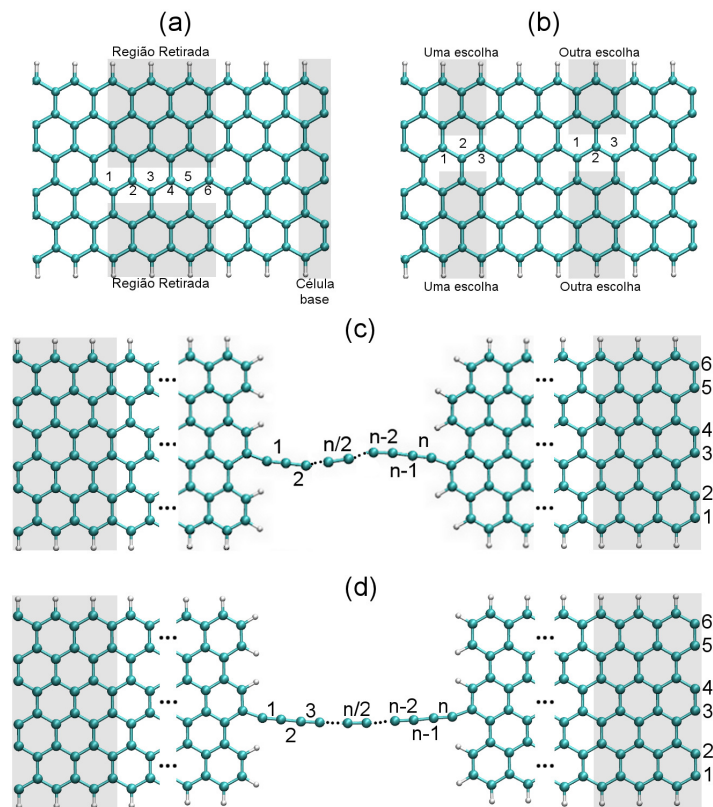


Figura 5.1: A estrutura dos fios e das fitas. (a) mostra a célula unitária considerada e regiões de corte para produção de fios (partes sombreadas). (b) Outras regiões de corte para produção de fios. (c) e (d) mostram os fios produzidos pelo tipo de corte mostrado em (a) e (b), respectivamente.

Após realizar os cálculos DFT com CG, estudamos os comprimentos das ligações entre os átomos de carbono do fio. Na figura 5.2, mostramos o gráfico do comprimento das ligações  $L$  em relação ao índice que rotula as ligações no fio. Observe que há um

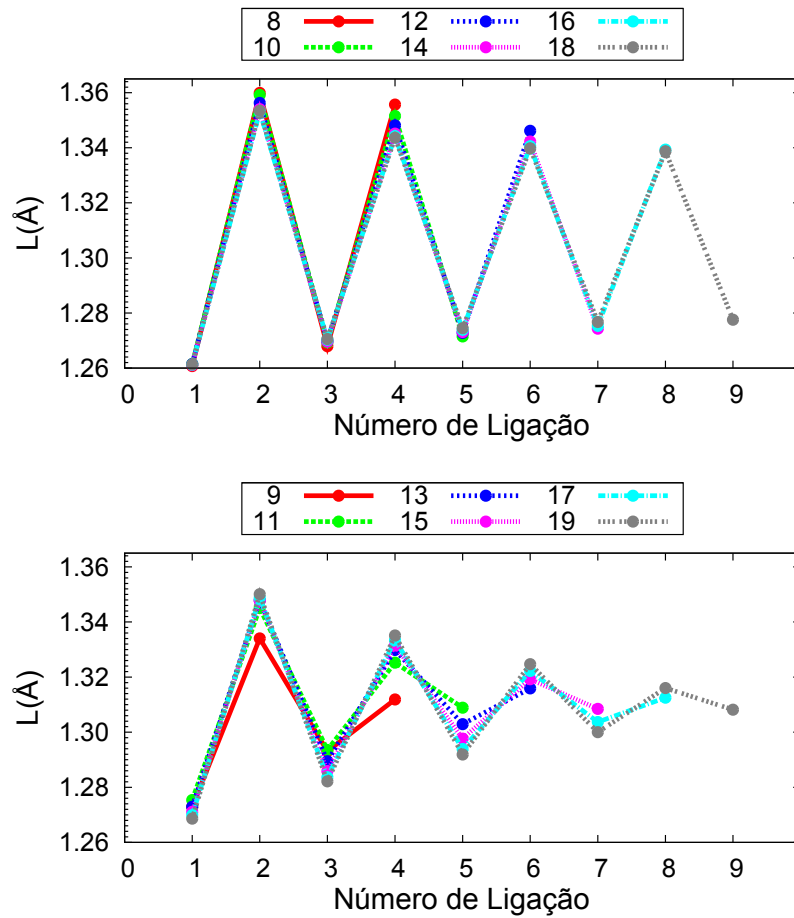


Figura 5.2: Estudo do comprimento das ligações nos fios de carbono. O termo ligações, rotulado por valores numéricos, representam as ligações numeradas na figura 5.1(d). Acima/Abaixo temos os fios com um número par/ímpar de átomos na cadeia linear.

comportamento oscilatório no caso de termos um número par de átomos na cadeia linear, mostrando que os carbonos formam dímeros ligados entre si. Os comprimentos na faixa de 1,26 a 1,28 Å, seriam as ligações dos dímeros e os comprimentos maiores, na faixa de 1,34 a 1,36 Å, seriam as ligações entre os dímeros. Alguns trabalhos [34, 92] consideram este comportamento como resultado da formação de uma estrutura chamada poli-ino. Esta estrutura consiste de radicais do tipo etino ( $-C\equiv C-$ ) ligados entre si por uma ligação simples. Isso explica o comportamento oscilatório da figura 5.2, mas não explica o decaimento observado nas ligações mais próximas ao centro do fio. Voltaremos a essa questão mais a frente.

No caso de um número ímpar de átomos na cadeia, observamos um compor-

tamento oscilatório que decai rapidamente para um valor próximo da média das mesmas, em torno de  $1,31\text{\AA}$ . Note ainda que não importa o número de átomos na cadeia, a ligação central sempre fica próxima do valor médio. Esse é um comportamento curioso e deve estar associado a quebra das ligações  $(-\text{C}\equiv\text{C}-)$  que formam o poli-ino.

Os hidrocarbonetos, são moléculas compostas apenas por carbono e hidrogênio. Algumas moléculas simples dessa família são o etano, eteno, o acetileno e o benzeno. Cada uma dessas moléculas apresentam um tipo de ligação que são as básicas, a ligação simples  $(-)$ , a dupla  $(=)$  e a tripla  $(\equiv)$ . Além dessas, há aquelas como as do benzeno, que são intermediárias entre essas ligações básicas. Nos trabalhos de Kekulé [93], foi proposto que o benzeno teria ligações que oscilam entre simples e dupla, favorecendo o aparecimento de uma ligação do tipo 1,5. A mecânica quântica trata os elétrons como delocalizados, favorecendo naturalmente uma ligação desse tipo.

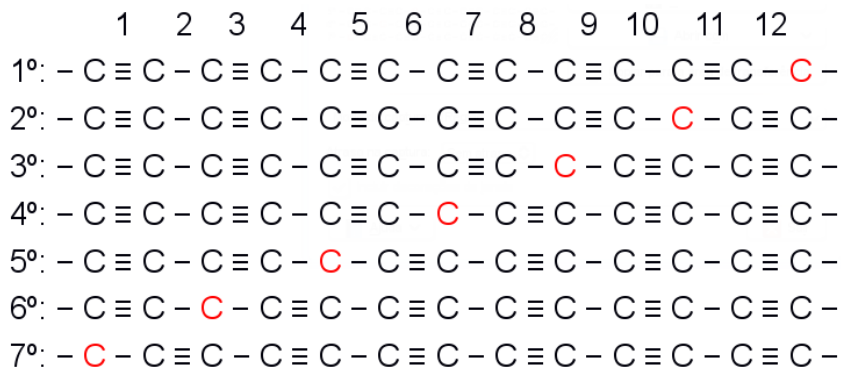


Figura 5.3: O nosso modelo aplicado a situação de 13 átomos. Há 7 configurações, onde destacamos os carbonos insaturados com a cor vermelha. Os números acima da figura representam o rótulo das ligações.

Os trabalhos de Kekulé são baseados na teoria do orbital de valência (elétrons localizados entre átomos) enquanto que teorias como a da DFT estão mais próximas da teoria do orbital molecular (elétrons delocalizados). É interessante descrever os resultados numa teoria como a do orbital de valência por causa da sua simplicidade. Começaremos tratando os fios ímpares e vamos supor uma tendência destes fios serem poli-inos. Para simplificar a situação, vamos começar com um fio de 3 átomos, vemos a possibilidade de duas configurações. Uma seria  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-$  e a outra seria  $-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ . Note o aparecimento de um carbono insaturado. Este carbono deve aumentar a energia total do sistema, favorecendo o uma transição de uma configuração a outra afim de fazer desaparecer o carbono insaturado. Esse comportamento faz com que os comprimentos das ligações do fio

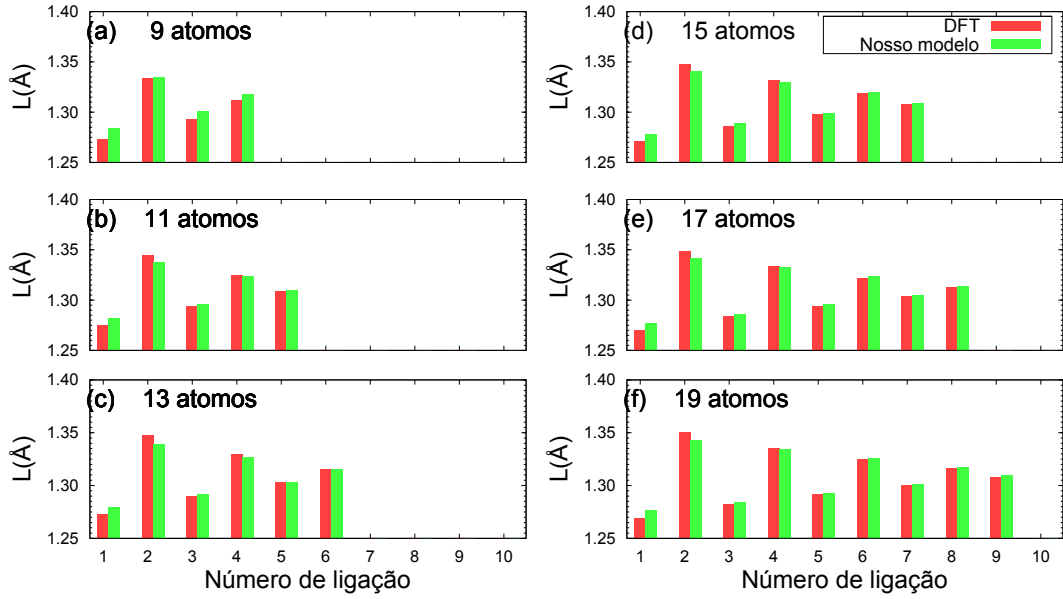


Figura 5.4: Histogramas de comparação entre os comprimentos de ligações calculados com DFT e os calculados com o nosso modelo. Os números que identificam as ligações são semelhantes aqueles mostrados na figura 5.3.

de 3 átomos sejam a média aritmética das ligações triplas e simples que o compõe. Outra observação é que o átomo insaturado é o primeiro ou o terceiro. No caso de um fio com 5 átomos, teríamos o primeiro, o terceiro ou o quinto átomo como insaturado.

No geral, podemos expandir as ideias da situação simples para uma situação com qualquer número de átomos na cadeia. No caso de um fio com  $n$  átomos, teríamos  $(n + 1)/2$  configurações possíveis. Se a probabilidade de ocorrência é a mesma para cada uma dessas configurações, então os comprimentos das ligações são a média aritmética resultante da combinação dessas configurações:

$$L_x = \frac{n_{1,x}\bar{L}_1 + n_{3,x}\bar{L}_3}{N_P}, \quad (5.1)$$

onde  $N_P$  é o número de configurações possíveis,  $n_{1,x}$  ( $n_{3,x}$ ) é o número de ocorrências de C–C (C≡C) na ligação especificada por  $x$ . No total, temos  $2 * n$  ligações na estrutura do fio. O  $\bar{L}_1$  e  $\bar{L}_3$  são os valores médios dos comprimentos de C–C e C≡C, estimados a partir dos valores calculados com DFT para os fios pares. Desta forma temos que  $\bar{L}_1 = 1.35\text{Å}$  e  $\bar{L}_3 = 1.27\text{Å}$ .

Como exemplo, vamos abordar o fio com 13 átomos. Neste caso, há 7 configurações possíveis de serem feitas pelas ligações entre os carbonos. Logo, o carbono insaturado pode ser encontrado em diferentes posições, como mostrado nas as configurações

da figura 5.3. Rotulando as ligações na cadeia linear com números de 1 a 13, notamos que as ligações identificadas por 1 tem uma grande chance de apresentar um comprimento de tripla, porque ocorrem 6 vezes enquanto que a simples ocorre uma vez apenas. A ligação rotulada por 6, mostra uma quase igual ocorrência de ligações triplas e simples, mostrando que a mesma deve apresentar um valor de comprimento intermediário entre os valores da observados na ligação tripla e simples.

Na figura 5.4, mostramos a comparação entre os comprimentos calculados com o SIESTA e os calculados com a equação 5.1 para fios com diferentes número de átomos. A boa concordância do nosso modelo com os resultados do DFT nos leva a concluir que a combinação das configurações (aquelas semelhantes as mostradas na figura 5.3 para o fio com 13 átomos) faz com que os comprimentos das ligações tenham a variação observada na figura 5.2. Portanto, as ligações do fio com um número ímpar de átomos apresentam uma característica ressonante, semelhante a do benzeno. No apêndice A, mostramos os valores numéricos relativos ao gráfico da figura 5.4.

Na próxima seção, veremos que esse comportamento gera uma polarização de spin no fio ímpar. O entendimento de certo aspecto desse comportamento necessita de uma correção que julgamos melhor fazer ainda nesta seção. A equação 5.1 só é válida quando as possibilidades da figura 5.3 têm a mesma probabilidade. Considerando que isso não é verdade, devemos ajustar esta equação para este caso mais geral:

$$L_x = \sum_i \eta_{i,x} \bar{\mathcal{L}}_{i,x}, \quad (5.2)$$

onde  $\eta_{i,x}$  é o peso de ocorrência de certa configuração e  $\bar{\mathcal{L}}_{i,x}$  é o valor médio de uma ligação tripla ou simples (depende da configuração em questão). Então, para uma dada ligação  $x$  da figura 5.3, temos que combinar as configurações afim de estimar a ligação. Entretanto, agora atribuímos a cada configuração uma probabilidade diferente de ocorrência.

Há alguns vínculos visíveis na 5.3. Note que a 1° e a 7° possibilidades devem ter iguais probabilidades, assim como a 2° e a 6°, 3° e a 5°, etc. Desta forma, fizemos um programa simples para encontrar os valores ótimos de  $\eta_{i,x}$  de forma variacional. Os critérios usados no programa foram o vínculo que mencionamos, a soma de todos os  $\eta_{i,x}$  deve ser igual a unidade e o valor de  $L_x$  deve ser próximo do valor encontrado com o cálculo de DFT. Detalhes do procedimento computacional e os valores encontrados para  $\eta_{i,x}$  é deixado no apêndice B.

Na próxima seção usaremos estes resultados para estimar a polarização dos átomos na cadeia ímpar. Devemos dizer aqui que os valores de  $\eta_{i,x}$  são menores na 1° e 7° configurações da figura 5.3 e aumentam naquelas em que os átomos insaturados estão próximas do centro. Isso mostra que a 4° configuração da figura 5.3 é a mais provável. Os resultados são os mesmos no caso dos outros fios com um número ímpar de átomos na cadeia.

## 5.2 Estudo das propriedades eletrônicas e de transporte dos fios de carbono

Nesta seção, mostraremos os resultados que obtivemos com o uso do pacote TRANSIESTA. Calculamos as curvas de transporte e também realizamos uma nova implementação. Assim como no caso de fitas com defeitos, implementamos o cálculo da LDOS usando função de Green para um maior entendimento do transporte. Entretanto, isso introduziu novas questões e dúvidas sobre a natureza das ligações em fios.

Anteriormente, os cálculos de estrutura indicaram que os fios com um número par de átomos são do tipo poli-ino e os com número ímpar correspondem a um comportamento ressonante semelhante ao benzeno. A LDOS não está consistente com estas conclusões, nos levando a outras abordagens baseados em métodos de química quântica: o cálculo de multiplicidades e de COOP. O primeiro não está disponível no TRANSIESTA, sendo necessário nosso esforço na implementação desse tipo de cálculo. O segundo faz parte do código. A análise dos dados com estes métodos nos mostram que os fios apresentam um comportamento mais ressonante, baseada em ligações simples, duplas e triplas de moléculas de hidrocarbonetos (etano, eteno e acetileno). Mostraremos estas conclusões no decorrer desta seção.

Na seção 4.5, abordamos a situação de fitas mais largas, cujo estudo foi possível pelo uso de uma base misturada com os orbitais das bases SZ e DZP. No caso de fios, podemos usar esta mesma base para tratar as fitas que são usadas como eletrodos, com a finalidade de diminuir o custo computacional. Antes de usar esta base, necessitamos testá-la para comprovar sua validade neste caso. Por este motivo, simulamos o fio de 13 átomos nesta base e comparamos com os resultados de um cálculo DZP.

A região dos fios deve ficar distante o suficiente das fitas que são usadas como

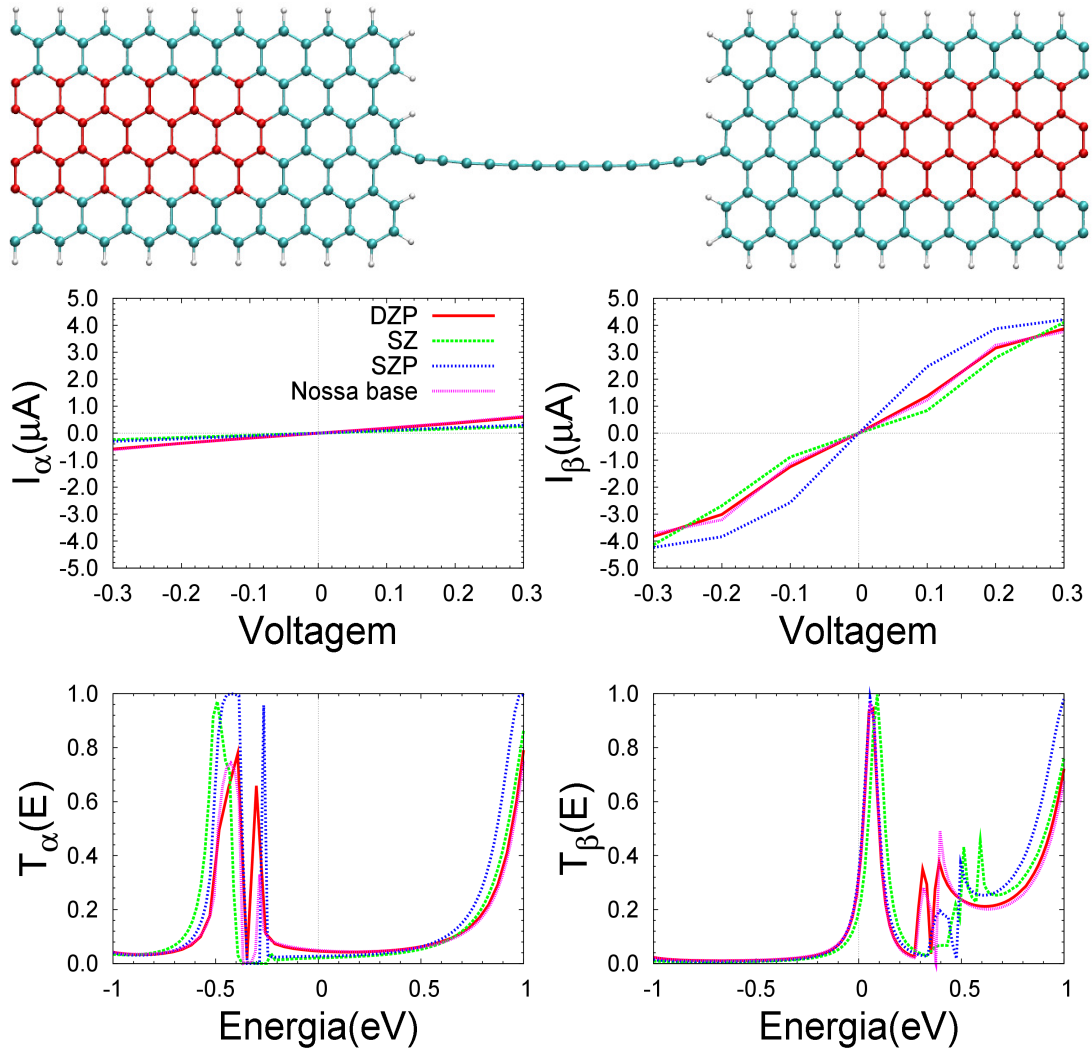


Figura 5.5: A estrutura do fio de 13 átomos com o destaque dos átomos descritos com a base SZ em vermelho. São mostrados também as curvas de corrente e de transmissão para os *spins* up ( $\alpha$ ) e down ( $\beta$ ).

eletrodos, para evitar a perturbação dos mesmos pela ação dos novos estados surgidos pela presença do fio. Isso significa que devemos considerar muitas células unitárias de eletrodos na região de espalhamento, aumentando assim o custo computacional devido ao maior número de átomos. Essa situação justifica nossa preocupação de encontrar uma base mais leve para o tratamento deste sistema.

Na figura 5.5, mostramos a estrutura do fio usando a base misturada. Os átomos em vermelho são aqueles tratados com a base SZ, enquanto os outros estão na base DZP. As curvas de transmitância mostram que há uma boa concordância entre os resultados obtidos com a nossa base e a DZP. Devemos comentar que na faixa de energia acima de +1,5 eV e abaixo de -1,5 eV, a transmitância tem diferenças significativas. Entretanto, como estamos interessados na faixa em torno do nível de Fermi, de -1 eV a +1 eV, isso não representa preocupações. Logo, é válido o uso desta base para o tratamento de fios.

Após realizar os cálculos estruturais dos fios ligados as fitas de carbono, adicionamos a estas estruturas mais algumas camadas de fitas para representar os eletrodos. Na figura 5.1 mostramos a forma destas estruturas. A seguir, realizamos os cálculos de transporte usando o TRANSIESTA, no qual variamos o tamanho dos fios de 8 a 19 átomos. Nestes cálculos, houveram vários problemas de convergência no ciclo de autoconsistência, sendo necessário variar o número de camadas de fitas para alcançá-la.

Em relação ao contorno de integração, usamos 30 pontos no contorno semi circular, 10 pontos no segmento de reta e 6 polos. Usamos uma malha de pontos de 300 Ry. Agora, não temos mais a influência dos pontos  $k$ , porque estamos usando um sistema com condição de contorno aberta. Nas fitas usadas como eletrodos, consideramos 42 átomos e usamos uma malha de pontos de 300 Ry com uma grade de Monkhorst e Pack de 1x1x100 pontos  $k$ .

Na figura 5.6, mostramos as curvas de transmitância para os fios calculados. O aumento da cadeia linear faz com que os picos se desloquem em direção ao nível de Fermi, tanto no caso de *spins*  $\alpha$  ou  $\beta$ . Este comportamento é o mesmo observado na situação de eletrodos de ouro, mostrando ser um comportamento geral [92]. Os fios com um número par de átomos (nos referiremos como fio par), não apresentam uma transmitância robusta ao redor do nível de Fermi, sugerindo que a corrente será baixa no caso de bias finitos. A situação oposta ocorre nas fitas ímpares, nas quais existe uma alta transmitância no nível



de Fermi. A figura 5.7(a) confirma estas considerações, mostrando que a condutância do fio ímpar é bem maior que a do fio par. Além disso, há uma alternância na condutância e com uma alta polarização de spin, mostrando que esse fio é um promissor candidato a filtro de spin.

Observando as curvas de transmitância da figura, notamos um pico em 10 meV. Isto sugere que o comportamento oscilatório dos fios está relacionado a este pico. Afim de estimar a influência deste pico nas propriedades de transporte, realizamos um cálculo de LDOS usando a equação 4.4. Novamente, este cálculo não estava disponível no TRANSIESTA e tivemos que implementar no pacote.

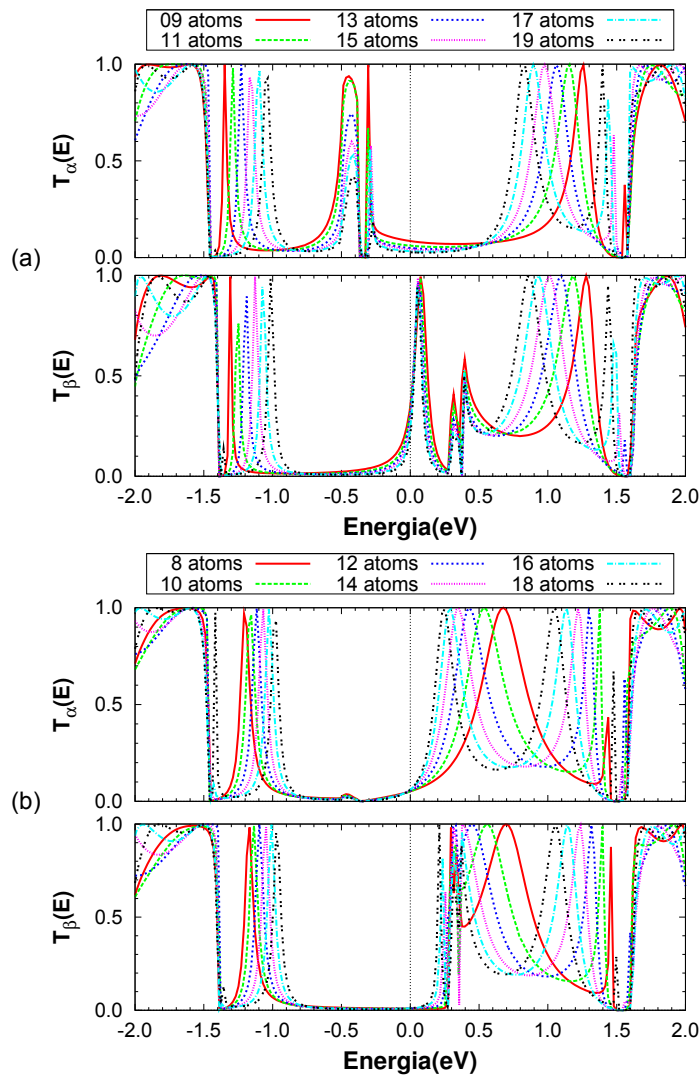


Figura 5.6: Curvas de transmitância calculadas com o TRANSIESTA. O índices  $\alpha$  e  $\beta$ , representam os *spins* up e down. Em cima/baixo, temos os fios com um número ímpar/par de átomos.

A LDOS foi calculada no intervalo de -200 meV e 200 meV para considerarmos apenas as contribuições em torno do nível de Fermi. Na figura 5.7(c), mostramos esta LDOS e notamos que os estados  $\alpha$  se parecem com ligações duplas nos átomos próximos a fita. No meio, parece que os estados tendem a ficar delocalizados. Os estados  $\beta$  se mostram mais concentrados em átomos alternados e em quantidade tão grande, que se espalham por seus vizinhos. Logo, há muito mais estados  $\beta$ , mostrando que este é um melhor canal de transmissão, consistente com os resultados mostrados anteriormente.

A concentração em átomos alternados, parece validar o nosso modelo de superposição de várias configurações de poli-inos, porque essas concentrações seriam os átomos insaturados a que nos referimos anteriormente. Se numa configuração temos um átomo insaturado, deve existir estados para acomodar os elétrons que ficam sem participar das ligações e estes estados devem ser concentrados nesse átomo. Entretanto, como temos várias configurações possíveis, estes estados devem estar presentes em todos os átomos identificados por números ímpares, veja a figura 5.7(c-d).

Sob um ponto de vista da teoria do orbital de valência, o átomo insaturado está variando sua posição no decorrer do tempo, apresentando um comportamento ressonante. Isso nos leva a pensar que a grande mobilidade desses elétrons provoca a boa condutância. Observando a figura 5.7(b), vemos a presença de estados  $\alpha$  em -0,5 eV que correspondem a LDOS da figura 5.7(d). Isso mostra que a transmitância é alta neste valor de energia por causa da mobilidade dos elétrons para evitar o carbono insaturado. Os estados  $\beta$  em 0,2 eV, estão desocupados, e tem uma forma semelhante aos estados  $\alpha$ . Entretanto, estes estados estão bem próximos ao nível de Fermi mostrando a tendência de serem ocupados por elétrons vindos das fitas. Como estes estados estão relacionados com a situação do carbono insaturado, os elétrons que ocuparem estes estados serão bastante delocalizados e por isso há uma alta transmitância relacionada a estes estados.

Uma questão é o porque dos estados  $\beta$  estão desocupados em 0,2 eV. A explicação para isso está relacionada com a população dos orbitais  $p$  do átomo de carbono. No método DFT que utilizamos, a base é de orbitais atômicos, por isso usaremos esta análise. Um átomo de carbono tem 4 orbitais (um  $s$  e três  $p$ ), e cada um participa da ligação química. Quando existe um carbono insaturado, duas ligações  $\pi$  não são feitas e dois elétrons ficam nos orbitais  $p_x$  e  $p_y$ . Em relação ao spin, estes elétrons devem ficar paralelos, porque desta forma um elétron não pode ir ao orbital vizinho devido ao princípio de exclusão de Pauli, evitando que a energia total aumente por interação Coulombiana.

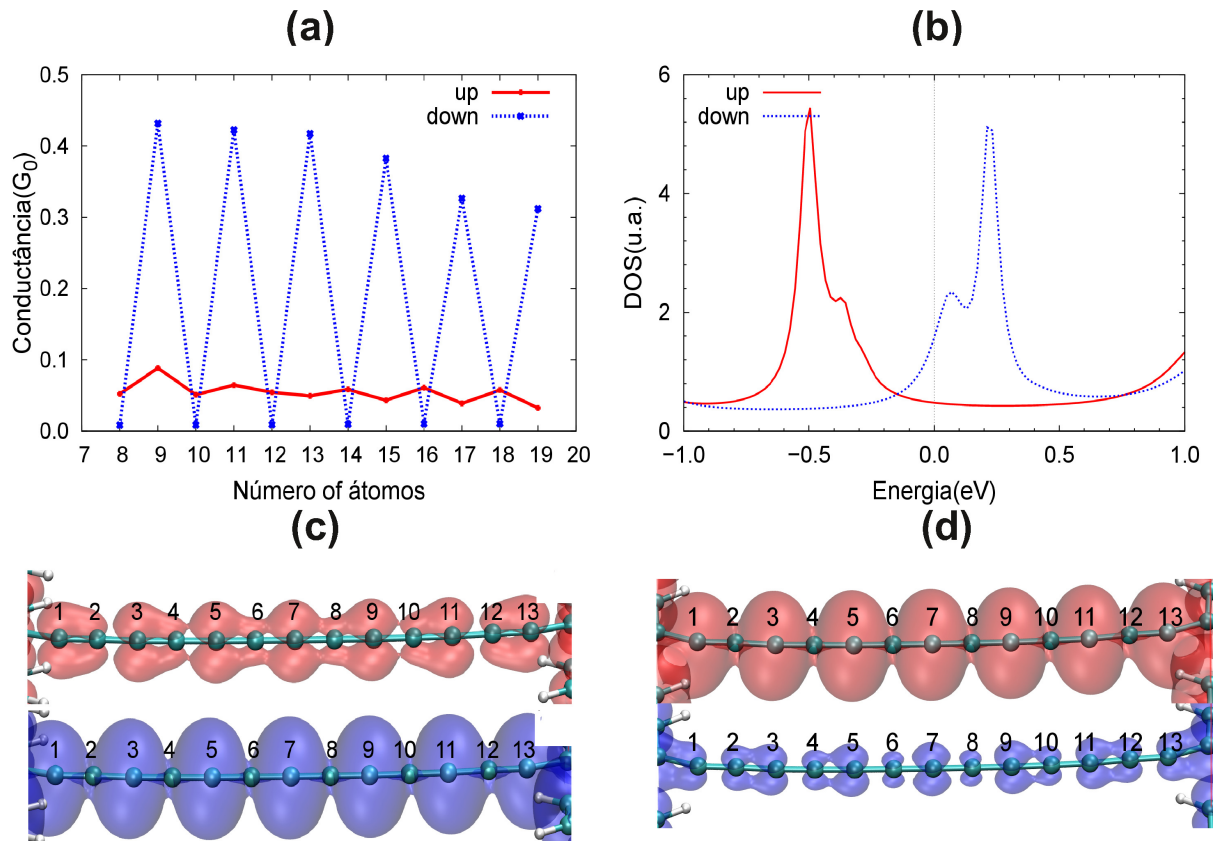


Figura 5.7: (a) Condutância dos fios simulados calculada para o valor de bias de 0,2 V. (b) A DOS do fio com 13 átomos. (c) e (d) A LDOS do fio com 13 átomos nas faixas de -0,2 eV a 0,2 eV e de -0,7 eV a -0,3 eV, respectivamente. Na LDOS, Vermelho representa spin  $\alpha$  e azul spin  $\beta$  e os valores das isos são de  $2 \times 10^{-3}$  eV/Bohr<sup>3</sup>.

Com dois elétrons em paralelo, este carbono tem uma polarização de spin de 2. Segundo o que vimos anteriormente, o carbono insaturado pode assumir diferentes configurações e esta polarização de 2 spin deve estar distribuída pela estrutura do fio.

O átomo insaturado possui configuração eletrônica de 3 elétrons com spin  $\alpha$  e 1 com spin  $\beta$ . Note que dois são aqueles dos orbitais  $p_x$  e  $p_y$  (tem spin paralelo e podem ser  $\alpha$ ) e dois são os que participam da ligação com os vizinhos, logo são um  $\alpha$  e um  $\beta$ . No caso do fio de 13 átomos, temos 7 possíveis configurações segundo a figura 5.3. Considerando o primeiro carbono da cadeia, note todos estão saturados exceto um. Desta forma, na média temos:

$$\frac{1}{7} [6 \times (2up + 2down) + 3up + 1down] = 2,143up + 1,857down. \quad (5.3)$$

Os resultados DFT, segundo as populações de Mulliken, apontam que os átomos insaturados tem em média 2,157  $\alpha$  e 1,842  $\beta$ . Portanto, é esperado que os átomos rotulados com números ímpares na cadeia da figura 5.3 tenham polarização de spin. Com isso, podemos concluir que os estados em -0,5 eV estão relacionados aos elétrons que não fazem ligação química e fornecem a polarização nos átomos ímpares. Os estados em 0,2 eV são os correspondentes dos estados em -0,5 eV e estão desocupados porque os orbitais estão semipreenchidos apenas com elétrons  $\alpha$ , isto é, aqueles dos estados em -0,5 eV.

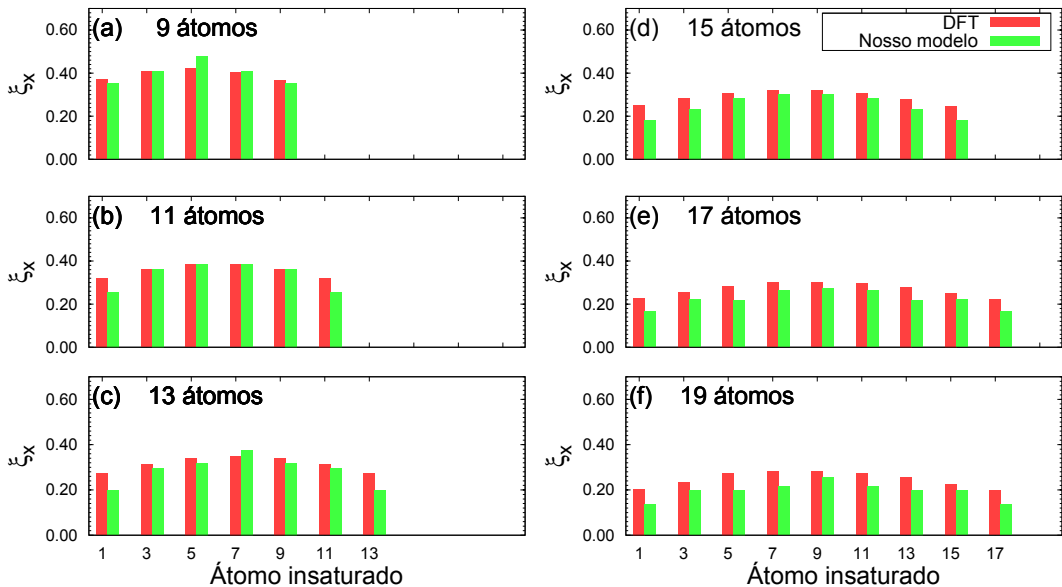


Figura 5.8: Os valores das polarização nos átomos insaturados calculados com o SIESTA e do nosso modelo. Note que consideramos apenas os átomos rotulados por números ímpares, porque no nosso modelo são estes os insaturados, ver figura 5.3.

Uma análise mais detalhada dos momentos magnéticos calculados com a DFT, mostra que a polarização é crescente a partir dos átomos que fazem a ligação com as fitas aos átomos pertencentes ao meio do fio. O nosso modelo prevê que a polarização no fio ímpar com 13 átomos é devida aos carbonos insaturados, com magnitude constante de 0,286 (segundo a equação 5.3, fizemos  $2,143up - 1,857down$ ). Logo, os resultados do nosso modelo não estão em acordo com os cálculos da DFT.

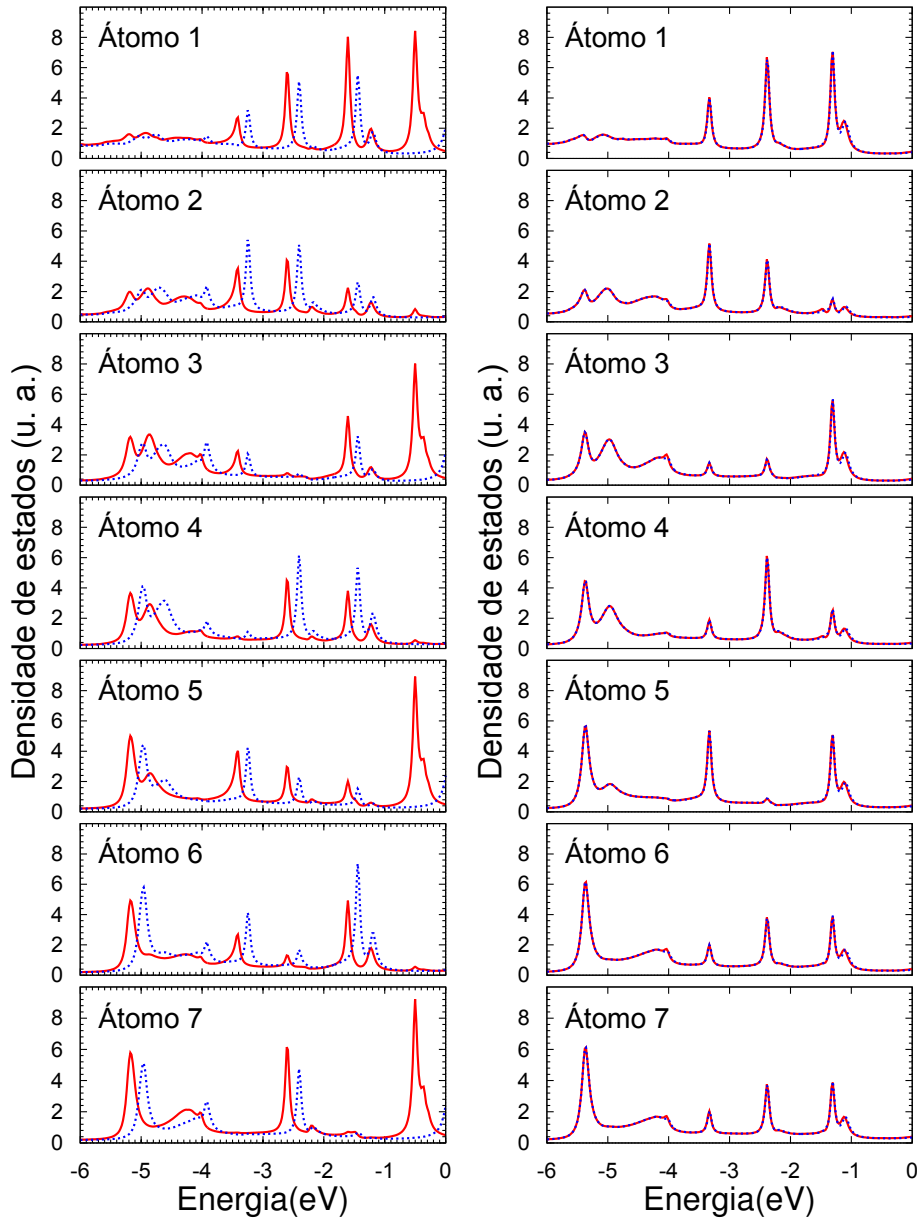


Figura 5.9: Densidade de estados projetada nos átomos (PDOS). A esquerda(direita) temos o fio de 13(12) átomos. Os rótulos dos átomos vai de 1 a 7 e correspondem aos átomos mostrados em 5.1

Identificamos que a razão disso está relacionada ao decaimento dos comprimentos de ligação, que podem ser observados no caso do fio com um número par de átomos

da figura 5.2. Esse decaimento indica que as possibilidades mostradas na figura 5.3, para o caso de 13 átomos, não tem a mesma probabilidade de ocorrência. Isto motivou a busca de uma correção para o tratamento da polarização do fio.

Na seção 5.1, mostramos essa correção com a equação 5.2. Note que adotamos os comprimentos de ligação como critério para estimar a probabilidade de ocorrência de cada configuração (no caso do fio de 13 átomos, observar a figura 5.3). Aqui trabalharemos apenas com os resultados e deixaremos os detalhes do cálculo das polarizações no apêndice B. Na figura 5.8, mostramos um gráfico comparativo das polarizações calculadas com o SIESTA e o nosso modelo. A correção permite que o nosso modelo descreva qualitativamente o comportamento da polarização, mostrando que nas pontas apresente um valor menor do que no meio da cadeia linear. Logo, nosso modelo descreve as tendências observadas no SIESTA.

Os resultados de polarização mostrados até aqui eram referentes aos átomos insaturados que são os rotulados com números ímpares. Os átomos rotulados com os números pares na figura 5.3, apresentam uma polarização oposta aos dos rotulados com números ímpares, em média de  $-0.124$  ( $1,949 \alpha - 2,073 \beta$ ). Não temos uma explicação para esse comportamento segundo o modelo que propomos, por isso passamos a análise da PDOS, que é a densidade de estados projetada sobre os orbitais.

Na figura 5.9, mostramos a PDOS para os fios de 12 e 13 átomos. No caso do fio de 12 átomos, notamos que não há polarização de *spin*, enquanto que no caso de 13 átomos temos uma polarização clara. Identificamos o pico em  $-0,5$  eV, correspondente a situação do carbono insaturado. Note que este pico aparece em átomos alternados, estando em acordo com a LDOS mostrada anteriormente na figura 5.7(d). Os picos em valores de energia menores do que  $-1$  eV, não estão coincidindo, apresentando um deslocamento entre si. Logo, a polarização  $\beta$  nos átomos rotulados com números pares, tem contribuições de toda a faixa de energia que vai de  $-6$  eV a  $-1$  eV. Isso indica que os estados  $\alpha$  do carbono insaturado tem grande influência, causando uma polarização nos átomos pares em uma extensa faixa de energia.

Os resultados da figura 5.9 mostram que os estados do fio de carbono são bem delocalizados na energia. Algo curioso, porque em sistemas moleculares os estados são mais localizados e apresentam picos bem pronunciados. Apesar deste cenário, há alguns picos pequenos na PDOS e realizamos o cálculo da LDOS para analisá-los (para mais

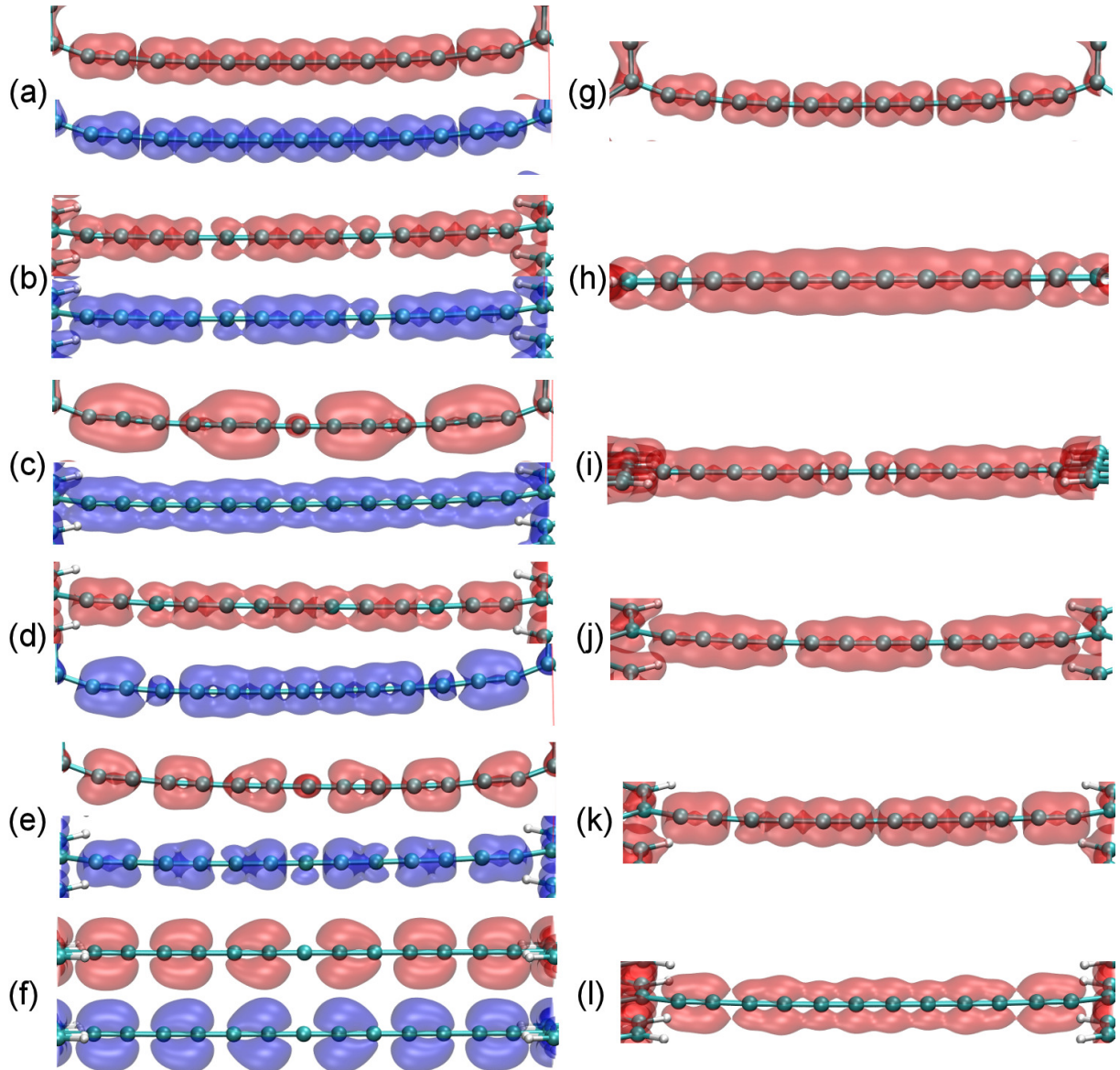


Figura 5.10: A LDOS para os fios de 13 e 12 átomos, correspondendo as colunas da esquerda e direita, respectivamente. (a) e (g) representam a LDOS para a faixa de energia de -6 eV a -1 eV. (b) e (h) corresponde a faixa de -5,55 eV a -5,16 eV, (c) e (i) a faixa de -5,15 eV a -4,68 eV, (d) e (j) a faixa de -4,52 eV a -3,98 eV, (e) e (k) a faixa de -3,95 eV a -2,24 eV, (f) e (l) a faixa de -2,24 eV a -1,36 eV. O valores da isosuperfície é de  $3 \times 10^{-3}$  eV/Bohr<sup>3</sup>.

informações ver a seção 2.6). Na figura 5.10, mostramos a LDOS para diferentes faixas de energia. Numa faixa extensa, de -6 eV a -1 eV, observamos que o fio par apresenta a formação de estados semelhantes a ligação tripla. O fio ímpar, por outro lado, apresenta estados bastantes delocalizados. Isso reforça o nosso modelo.

Entretanto, a LDOS em faixas menores de energia, mostra que os estados são delocalizados no fio par. Além disso não identificamos concentrações semelhantes às aquelas que definem as ligações triplas. No fio ímpar, a LDOS nas faixas menores também não mostram as características da LDOS na figura 5.10(a). Isso mostra que a análise em faixas curtas não fornece informações sobre as ligações químicas e apenas a análise na faixa total de energia pode apresentar estas informações, mesmo que na forma de médias.

Por exemplo, na faixa de -5,55 eV a -5,16 eV, vemos a distribuição de estados  $\alpha$  entre vários átomos da cadeia. Na faixa de energia de -5,15 eV a -4,68 eV, vemos que estes estados estão mais localizados, concentrados em grupos de 3 átomos. Por que não vemos o comportamento do segundo caso em evidência na figura 5.10(a)? A resposta para isso é que os estados mais delocalizados podem ter um peso maior ao somarmos todas as LDOS, cobrindo as regiões em que há hiatos de estados.

No decorrer do tempo, além da DOS, surgiram novas formas de analisar a interação entre átomos. Uma dessas ferramentas é o COOP, que foi explicado na seção 2.7. Esta análise permite verificar se os estados de uma DOS correspondem a estados ligantes, podendo fornecer informações complementares ao estudo da LDOS.

Na figura 5.11, mostramos a COOP para dois casos, os fios com 12 e 13 átomos na cadeia linear. Analisando em conjunto com a PDOS da figura 5.9, vemos que os estados na faixa de energia de -6 eV a -4 eV são totalmente ligantes em ambos os fios. Notamos ainda um estreitamente de um pico na energia de -5 eV, mostrando que este estado é característico nos átomos no meio dos fios.

Na faixa de -4 eV a -1,5 eV, há picos que aparecem em algumas ligações e em outras não. Vemos ainda a presença de estados não ligantes e antiligantes. Isso mostra que cada uma das ligações é única, do ponto de vista quântico, com ocorrências que não representam um padrão. Os picos nesta faixa de energia, aparecem nos fios de 12 e 13 átomos, permitindo observar que são gerais para os fios. A diferença é que no caso ímpar os picos dos estados  $\alpha$  e  $\beta$  não estão sobrepostos como no fio par.

No fio ímpar, vemos um pico de energia em -0,5 eV, correspondente aos carbo-



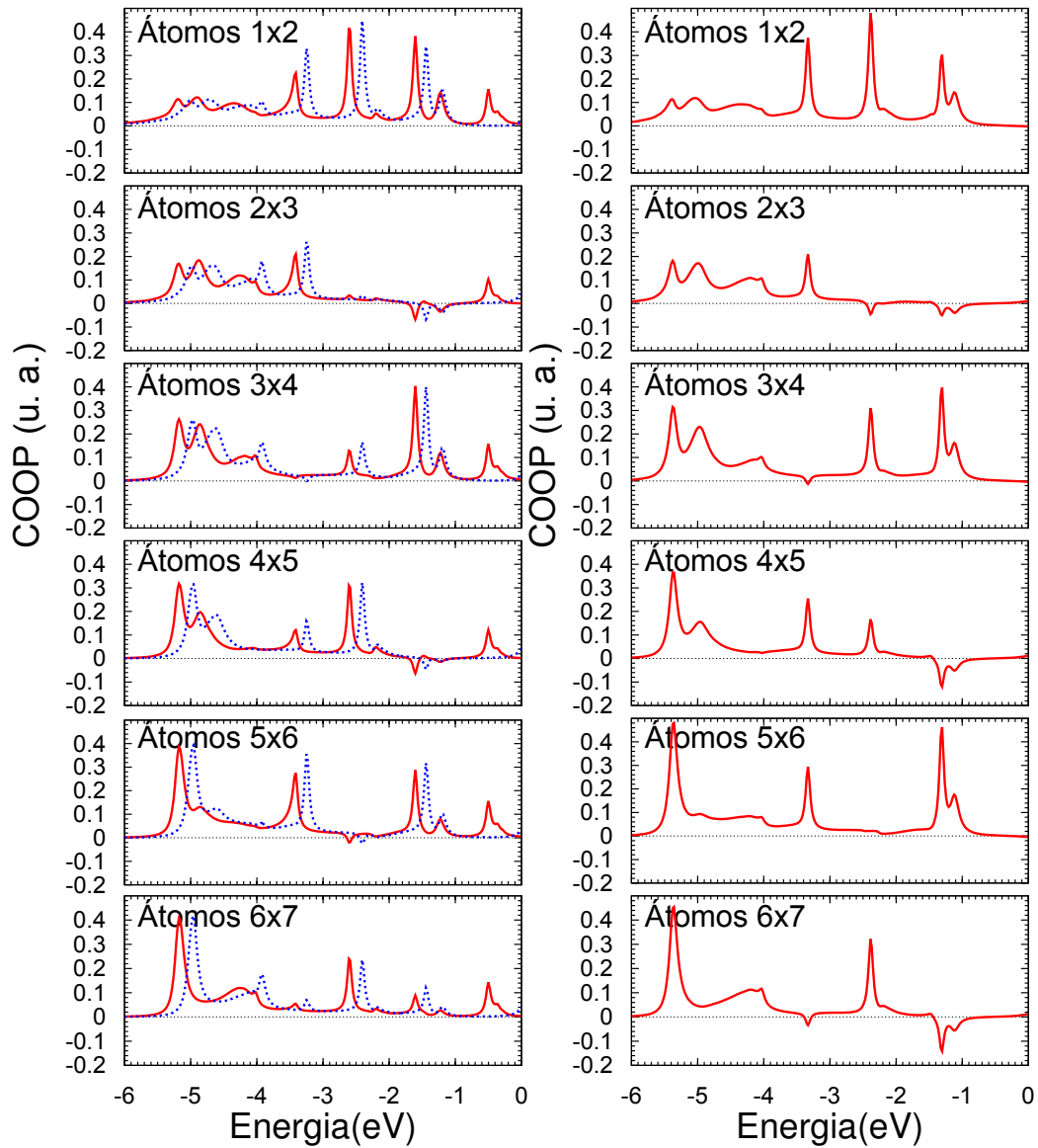


Figura 5.11: As curvas de COOP calculados para os fios de 13 e 12 átomos (esquerda e direita, respectivamente). Os átomos do fio são numerados segundo a figura 5.7.

nos insaturados. O COOP mostra que estes estados apresentam característica de ligantes. Isso é muito interessante, pois confirma que os estados centrados nos carbonos rotulados com número ímpar na figura 5.7 estão bastante dispersos, participando ativamente da formação de ligações químicas. Isso reforça a nossa ideia de que os carbonos insaturados podem ter mais de uma posição possível na cadeia linear. Esse comportamento proporciona uma maior delocalização dos elétrons, porque o fio tenta eliminar o carbono insaturado fazendo ligações químicas, melhorando assim o transporte eletrônico, como vimos anteriormente.

Na energia de -2 eV, vemos um par de picos nos dois fios. Novamente, estes picos não estão sobrepostos no caso ímpar como estão no caso par. O interessante é que demonstram uma forte característica de ligantes em ligações alternadas. Isso é esperado se pensarmos que estamos tratando de um poli-ino. Entretanto, estes picos correspondem a poucos estados, como mostrado na PDOS da figura 5.9. Na verdade, a maioria dos estados está na faixa de energia de -6 eV a -3 eV e correspondem a situação de ligantes.

Portanto, o estudo do COOP indica que os fios não devem ser poli-inos, pois apresentam estados ligantes presentes por toda extensão dos fios. Os poucos estados em -2 eV devem fornecer alguma propriedade dos poli-inos a estes fios. No caso par, estes estados são bastante robustos e se mantêm mesmo nas ligações no meio dos fios. No caso ímpar, estes estados estão presentes também, mas diminuem a medida que nos aproximamos das ligações no meio do fio e tendem a desaparecer. Por este motivo, não devemos ter ligações maiores alternadas com ligações menores nas ligações dos átomos centrais do fio ímpar. Isso está em acordo com os valores de comprimentos de ligação observados em nossos cálculos.

Os fios, pela análise do COOP feita anteriormente, tem apenas algumas propriedades de poli-ino. Afim de confirmar essa conclusão, voltamos nossa atenção ao estudo de multiplicidades, cujo método de cálculo foi abordado na seção 2.8. A intenção deste estudo foi estimar qual o número de ligações feitas entre os átomos do fio e verificar se é um poli-ino, ou seja, ligações triplas ( $\equiv$ ) alternadas com ligação simples ( $-$ ).

Na tabela 5.1, mostramos os valores das multiplicidades calculadas para os fios deste trabalho. Observando os fios de 12 e 13 átomos, observamos uma alternância entre valores acima e abaixo de 2,00. Este é o mesmo comportamento análogo ao observado nos comprimentos de ligação. Note que os valores apresentados estão distantes do que é

esperado para ligações simples e tripla: 1 e 3, respectivamente. Essa situação não muda nos fios curtos e nos mais longos. Logo, os resultados de multiplicidade indicam que os fios não são poli-inos.

Fios	Ligações entre os átomos									
	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7	7-8	8-9	9-10	10-11
8 átomos	1,29	2,40	1,51	2,27	1,52					
9 átomos	1,34	2,24	1,64	1,99	1,80					
10 átomos	1,30	2,40	1,53	2,27	1,55	2,22				
11 átomos	1,32	2,27	1,60	2,04	1,75	1,88				
12 átomos	1,30	2,39	1,53	2,25	1,57	2,21	1,58			
13 átomos	1,32	2,30	1,59	2,08	1,72	1,94	1,83			
14 átomos	1,31	2,36	1,53	2,23	1,57	2,18	1,59	2,19		
15 átomos	1,32	2,30	1,58	2,19	1,69	1,98	1,79	1,88		
16 átomos	1,31	2,37	1,54	2,23	1,59	2,18	1,61	2,16	1,61	
17 átomos	1,31	2,31	1,57	2,11	1,67	2,00	1,76	1,92	1,85	
18 átomos	1,30	2,36	1,54	2,23	1,59	2,18	1,62	2,16	1,63	2,15
19 átomos	1,32	2,32	1,56	2,13	1,66	2,03	1,74	1,95	1,82	1,88

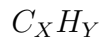
Tabela 5.1: Os valores das multiplicidades para os fios estudados neste trabalho.

No fio ímpar, as multiplicidades da tabela 5.1 apresentam uma alternância que decai rapidamente ao considerarmos ligações no meio do fio. Os fios longos e ímpares apresentam um valor de multiplicidade entre 1,80 e 1,88 na ligação do meio do fio, mostrando ser um padrão.

No fio par, a alternância tem um decaimento bem mais suave do que no caso ímpar. Ao aumentar o tamanho dos fios pares, notamos que os valores tendem a diminuir mostrando uma tendência de assumir o valor de 2,00. Simulamos um fio infinito equivalente a um fio par e observamos que os valores da multiplicidade são 1,61 e 2,16 (nesta simulação, consideramos 2 átomos numa supercélula e usamos condição periódica de contorno). As multiplicidades nas ligações do meio do fio de 18 átomos da tabela 5.1 (1,63 e 2,15), está em acordo com os resultados para o fio infinito. Logo, notamos que as ligações no meio dos fios com um número par de átomos tende ao comportamento do fio infinito quando os fios são longos.

Os resultados mostrados aqui estão em acordo com os dados da análise de

COOP que fizemos anteriormente. A explicação para esse comportamento tão diferenciado dos fios, está relacionado a natureza quântica dos elétrons, que preferem estar mais delocalizados através dos átomos dos fios. Sobre este ponto de vista, existe a teoria do orbital molecular que faz uma descrição quântica simples de como os elétrons podem existir numa molécula [94]. A abordagem desta teoria começa na descrição de cadeias de hidrocarbonos:



onde  $X$  e  $Y$  representam o número de átomos de carbono e hidrogênio na cadeia de hidrocarbonos, respectivamente. Quando do  $Y = X + 2$  temos moléculas de poliacetileno, muito semelhantes ao eteno ( $C_2H_4$ ), que apresentam em sua estrutura uma dupla ligação alternadas com simples ( $-CH = CH-$ ). No caso de  $Y = 2$ , temos o poli-ino ( $-C \equiv C-$ ), composto por ligações triplas alternadas com ligações simples.

Nas cadeias de hidrocarbonos, consideraremos apenas a descrição dos orbitais  $P_z$  perpendiculares a molécula, veja a figura 5.12(a). Isso é possível porque as energias destes orbitais estão distantes das energias dos orbitais  $s$ . Esta ideia é semelhante a empregada no trabalho de Huckel [95]. Estes orbitais são os locais onde existe uma probabilidade encontrar elétrons. Numa cadeia maior, teríamos estes mesmos orbitais formando uma região extensa onde os elétrons poderiam existir. Uma aproximação para descrever esta região, seria considerá-la como uma caixa onde os elétrons poderiam se movimentar. Felizmente, esse é um problema visto num curso básico de mecânica quântica.

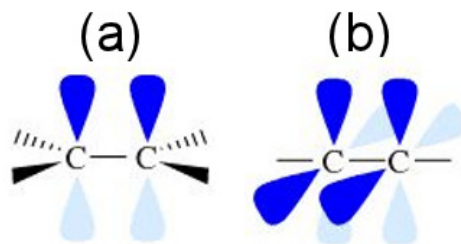


Figura 5.12: (a) a molécula de acetileno com os orbitais  $P_z$ . (b) a molécula de etino com dois orbitais:  $P_y$  e  $P_z$ .

A solução da equação de Schrödinger para uma caixa unidimensional é:

$$\Psi_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (5.4)$$

onde  $L$  é o comprimento da caixa e  $A$  um valor constante que é determinado por uma condição de normalização. O valor de  $n$  é inteiro e define um nível de energia  $E_n$ . A função

de onda, nos fornece a probabilidade do elétron ser encontrado na posição  $x$ . Usando os orbitais  $P_z$  como base, a função de onda nos fornece a probabilidade de ocupação deste orbital. Em termos de equações, queremos dizer:

$$\Psi_n(x) = \sum_i c_i \phi_{P_z}^i(x) = A \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad (5.5)$$

onde os coeficientes  $c_i$  definem o peso que o orbital  $\phi^i(x)$  tem na descrição da função de onda  $\Psi(x)$  da molécula. O índice  $i$  percorre os átomos da cadeia.

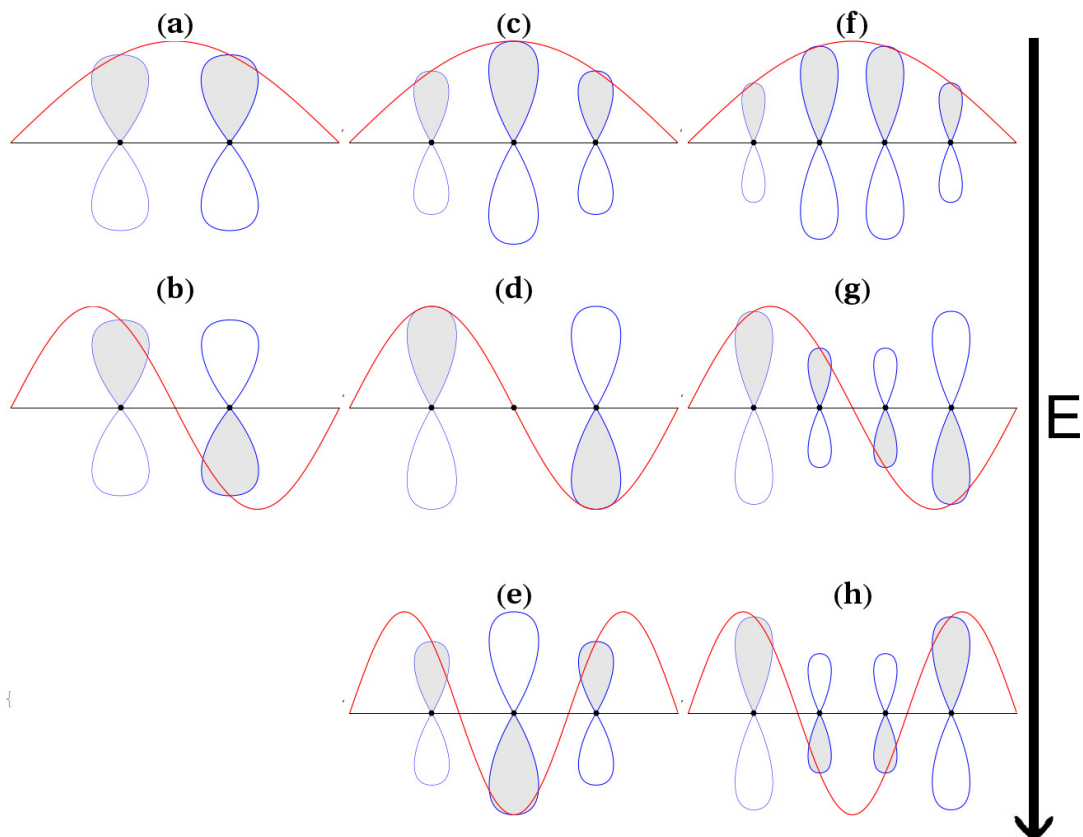


Figura 5.13: A construção dos orbitais moleculares em cadeias de hidrocarbonos simples. A linha cheia e vermelha representa a função de onda da equação 5.4. A parte sombreada sobre os orbitais  $P_z$  corresponde a parte positiva da função de onda. (a) e (b) corresponde ao  $C_2H_4$ . (c) a (e) corresponde ao  $C_3H_5$ . (f) a (i) corresponde ao  $C_4H_6$ . Os hidrogênios são omitidos, por simplicidade. A seta indica os orbitais mais energéticos.

Os orbitais estão centrados nos átomos da cadeia. Portanto, numa posição  $x_Y$  sobre um átomo  $Y$  qualquer, todos os orbitais nesta localização são nulos, exceto o orbital  $\phi^Y(x_Y)$ . Isso permite escrever:

$$c_Y \phi_{P_z}^Y(x_Y) = A \text{sen}\left(\frac{n\pi x_Y}{L}\right). \quad (5.6)$$

A equação 5.6 nos permite concluir que o coeficiente  $c_Y$ , a probabilidade do elétron ser encontrado no orbital  $\phi_{P_z}^Y(x_Y)$ , é proporcional a função seno da equação 5.4. Esse resultado, nos permite construir uma imagem qualitativa de como os orbitais de uma cadeia de hidrocarbonos são ocupados e a mostramos na figura 5.13.

No caso da molécula de  $C_2H_4$ , há dois orbitais moleculares  $\pi$ . A função de onda 5.4 fornece as populações destes orbitais como mostradas na figura 5.13(a,b). Observe que há duas formas de ocupar estes orbitais e as chamamos de **orbital molecular**. Em ordem de energia, quanto maior o número de nós na função seno, maior será a energia do orbital molecular. Logo, a energia do orbital na figura 5.13(b) é maior do que a do orbital na figura 5.13(a).

O número de elétrons presente em cada orbital  $P_z$  é 1, fazendo com que exista 2 elétrons disponíveis na molécula de  $C_2H_4$ . Cada orbital molecular recebe 2 elétrons (um com  $\alpha$  e outro com  $\beta$ ). Portanto, o orbital da figura 5.13(a) aloja os dois elétrons de  $C_2H_4$  enquanto que o outro orbital está vazio. Com a população de elétrons da forma descrita, entendemos o porque a ligação do  $C_2H_4$  ser dupla: os dois orbitais  $P_z$  dividem 2 elétrons.

No caso da molécula de  $C_3H_5$ , há 3 elétrons  $P_z$  disponíveis para a população dos orbitais moleculares. Logo, o orbital da figura 5.13(c) será totalmente ocupado (com 2 elétrons), enquanto que o orbital da figura 5.13(d) será parcialmente ocupado. Uma previsão boa deste modelo é que o orbital parcialmente ocupado terá um momento magnético em átomos alternados da cadeia.

A molécula de  $C_4H_6$ , tem 4 elétrons  $P_z$  que irão ocupar completamente dois orbitais moleculares, veja as figuras 5.13(f,g). Neste caso, note que dois elétrons estão distribuídos por 4 orbitais  $P_z$  e com o mesmo sinal (parte escura é positiva e clara negativa). Os outros dois elétrons estão no orbital de função de onda anti-simétrica. Desta forma, vemos que dois elétrons fazem a ligação de quatro orbitais  $P_z$  e 2 estão fazendo a ligação dos orbitais  $P_z$  ligantes entre si. Esta situação é bem diferente da observada na molécula  $C_2H_4$ , pois vemos que os elétrons estão completamente delocalizados.

Os casos que abordados foram o de moléculas com ligações do tipo duplas ( $-C = C-$ ). No caso de moléculas com ligações do tipo triplas ( $-C \equiv C-$ ), temos dois orbitais por átomo: um  $P_z$  e outro  $P_y$ . Como exemplo, vamos pensar na molécula de  $C_2H_2$ . Neste caso, temos 4 elétrons devido a 2 orbitais  $P_z$  e a 2 orbitais  $P_y$ . Para alojar

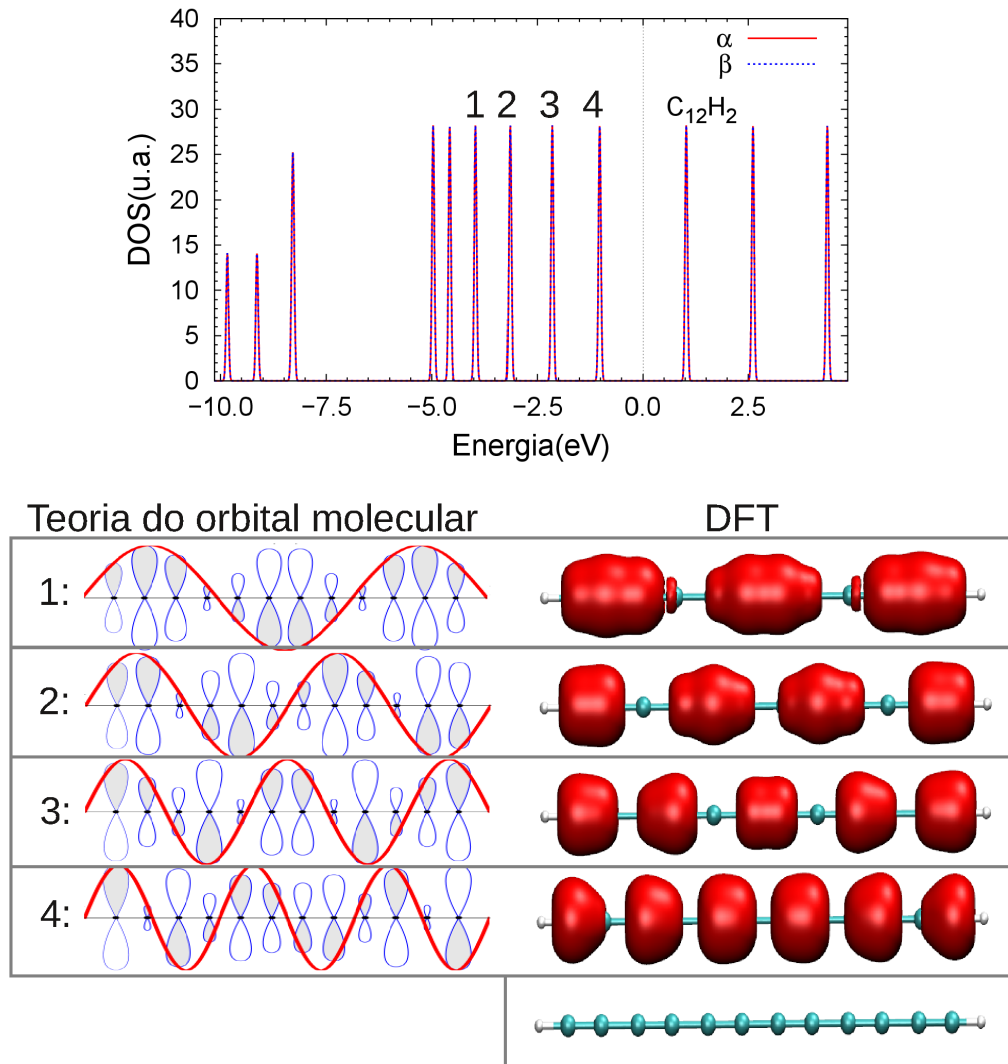


Figura 5.14: A DOS calculada com a DFT para a cadeia de  $C_{12}H_2$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (todos estão ocupados com 2 elétrons).

estes 4 elétrons, teremos dois orbitais moleculares semelhantes ao mostrado na figura 5.13(a), um descrevendo a população de orbitais  $P_z$  e outro descrevendo a população de orbitais  $P_y$ . Estes dois orbitais moleculares são perpendiculares entre si e tem a mesma energia, por este motivo tem ocupações semelhantes.

Com o entendimento básico sobre a teoria do orbital molecular, avançamos para a análise de estruturas maiores. Na figura 5.14, mostramos a cadeia de  $C_{12}H_{14}$ . Apesar de ser um modelo simples, os resultados dos orbitais moleculares estão em boa concordância qualitativa com a LDOS obtida pelo a DFT. Calculamos também os orbitais moleculares e a LDOS para a estrutura de  $C_{13}H_{15}$ , veja a figura 5.15. O orbital molecular rotulado com 4 esta semipreenchido, indicando a presença de um momento

magnético. A DOS da DFT também mostra um momento magnético. Portanto, há uma boa concordância entre a DFT e os orbitais moleculares neste caso. Com estes resultados, podemos concluir que os elétrons tem um comportamento definido segundo uma função de onda do tipo senoidal podendo ser comparados a elétrons dentro de uma caixa.

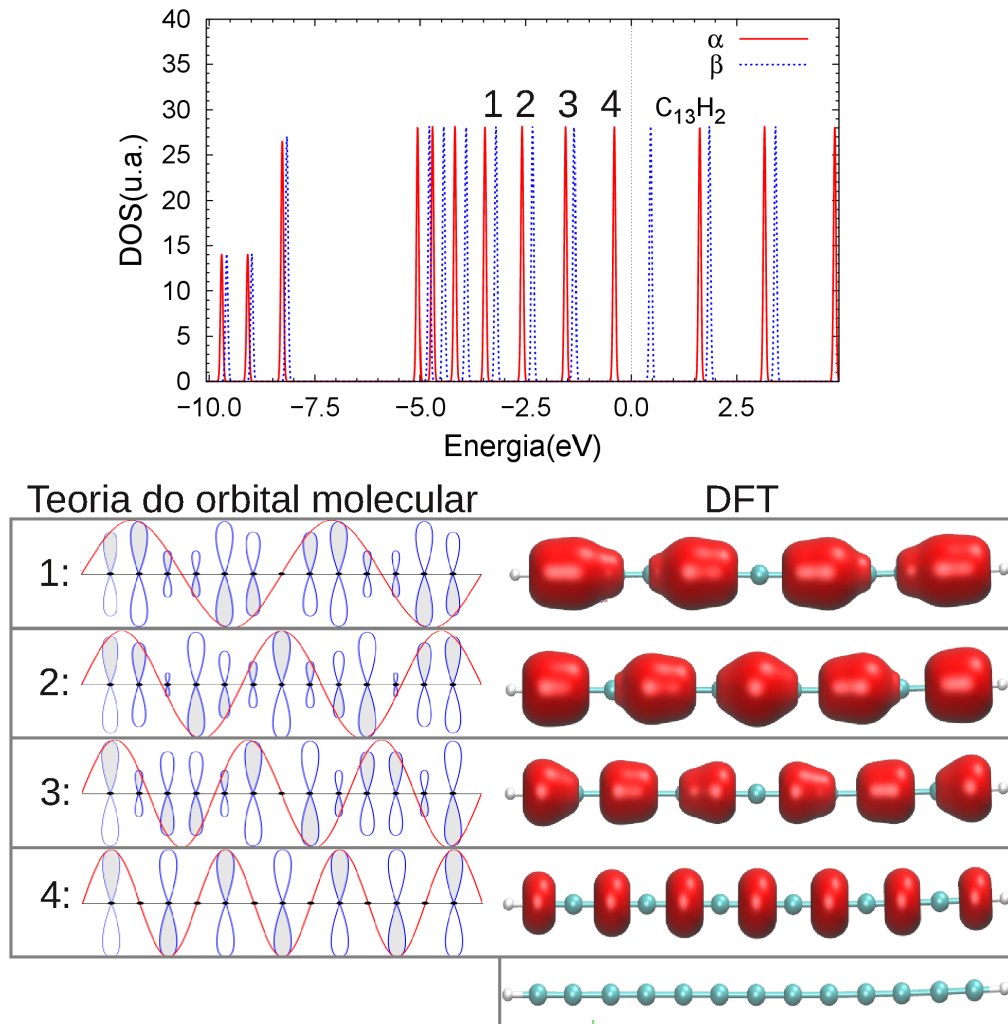


Figura 5.15: A DOS calculada com a DFT para a cadeia de  $C_{13}H_2$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (quase todos estão preenchidos com 2 elétrons, o orbital relacionado ao pico 4 está semipreenchido).

Comparando a LDOS mostrada na figura 5.14 com a LDOS mostradas nas figuras 5.16(a-d), notamos uma semelhança muito grande entre as duas. Logo, as propriedades do fio de hidrocarbonos  $C_{12}H_2$  são mantidas quando está ligado a fitas de grafeno. Isso mostra que o comportamento da LDOS na figuras 5.16(a-d) está relacionado a característica destes fios apresentarem uma população de estados regida por uma onda senoidal.



Existem algumas diferenças entre a LDOS das figuras 5.14 e 5.16(a-d), tais como os estados mais achatados na figura 5.16(b,c) indicando estarem construídos apenas com 1 orbital  $\pi$ . É difícil precisar se isso é causado pela interação com as fitas ou se é porque não conseguimos identificar os estados corretamente entre os vários picos da DOS. Lembrando que em moléculas temos níveis de energia, possibilitando a presença de picos bem definidos na DOS. No caso dos fios com fitas, temos picos largos por causa da estrutura molecular grande, dificultando identificar os estados na DOS.

No caso de uma molécula de  $C_{13}H_2$ , comparando as figuras 5.15 e 5.16(e-h), notamos uma semelhança, mas há algumas diferenças significativas. O átomo central da figura 5.16(e) apresenta uma pequena quantidade de estados, enquanto que no mesmo átomo da figura 5.15(pico 1) os estados são nulos. O mesmo comportamento ocorre no átomo central da figura 5.16(g) e é comparável com a figura 5.15(pico 3).

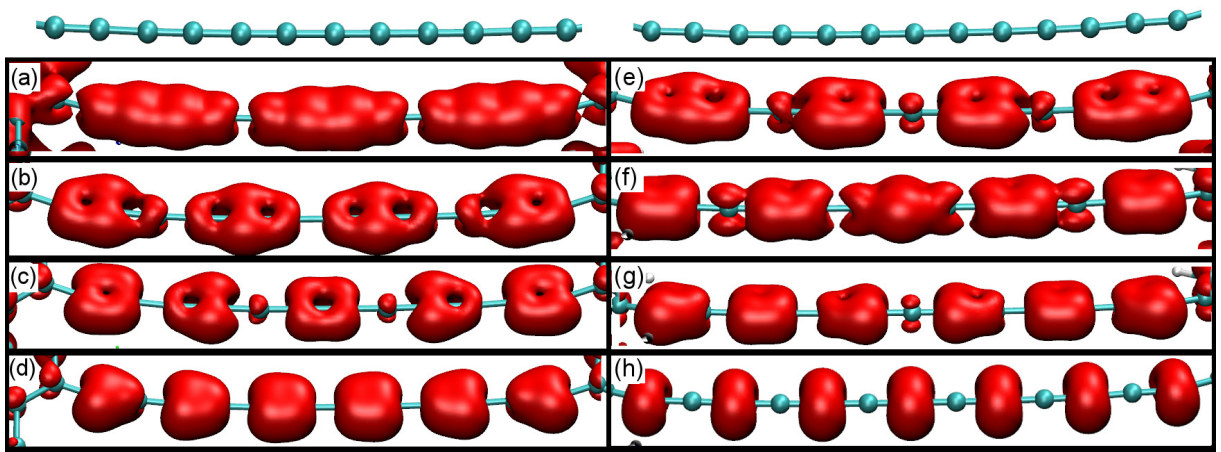


Figura 5.16: A LDOS para os fios de 12 e 13 átomos ligados a fitas de grafeno. As faixas de energia usadas para o fio de 12 átomos foram: (a) -4,52 a -3,98; (b) -3,50 a -3,21; (c) -2,50 a 2,21; (d) -1,50 a -1,00. As faixas de energia usadas para o fio de 13 átomos foram: (a) -3,80 a -3,10; (b) -2,80 a -2,10; (c) -1,80 a -1,00; (d) -0,70 a -0,20.

A discussão que fizemos, nos permite concluir que muitas das características dos fios de hidrocarbonos são mantidas nos fios ligados a fitas, salvo algumas pequenas diferenças. Entretanto, devemos comentar que os estados mais enérgicos e ocupados (HOMO) na figura 5.16(d,h), são idênticos aos estados correspondentes nas figuras 5.14(pico 4) e 5.15(pico 4). Portanto, os elétrons que ocupam estes estados tem um comportamento de elétrons dentro de uma caixa quântica definida por uma função de onda do tipo seno.

Neste capítulo, estudamos os fios de carbono ligados a nanofitas. A teoria do orbital de valência consegue descrever a oscilação das ligações nos fios ímpares e o magnetismo que aparece em alguns átomos destes fios. A teoria do orbital molecular também fornece um entendimento qualitativo deste comportamento, mostrando que os elétrons dos fios se comportam como elétrons numa caixa. A comparação entre os fios ligados a fitas e as cadeias de hidrocarbono, indica que as propriedades destes fios apresentam muitas características similares apesar de serem sistemas com estruturas diferentes. O nosso estudo de transporte mostra os fios ímpares como melhores condutores do que os fios pares. Isso se deve a presença de estados em átomos alternados na cadeia.

## Capítulo 6

### Conclusões

Nesta tese, estudamos as propriedades físicas de nanofitas e nanofios de carbono utilizando duas teorias bastante atuais: funcional da densidade (DFT) e funções de Green fora do equilíbrio (NEGF).

O DFT pode ser usado para estudar a estrutura de moléculas, superfícies e sólidos, permitindo determinar as estruturas de menores energia. Mostramos que também fornece muita informação sobre os elétrons através da densidade de estados (DOS), e suas variantes: LDOS, COOP e PDOS. Além disso, mostramos que através da matriz densidade é possível determinar a multiplicidade das ligações entre moléculas. Esta análise não estava disponível e a implementamos a parte para funcionar como “pós-processamento” de dados.

A NEGF combinada com a DFT possibilita uma forma de estudar o fluxo de elétrons através de moléculas, superfícies e sólidos. Mostramos como relacionar a DFT padrão com a NEGF através da densidade eletrônica. No pacote TRANSIESTA, que contém a implementação da DFT+NEGF, não estava disponível o cálculo de LDOS, por isso implementamos este cálculo a parte como “pós-processamento”. O mesmo foi feito no pacote TRANSAMPA, mas implementamos o cálculo da LDOS durante o cálculo da densidade com função de Green.

No caso das nanofitas de carbono, estudamos estas estruturas com divacâncias e nossos cálculos mostram que as nanofitas com os defeitos na borda são as de menor energia, indicando que estas podem ser as estruturas mais prováveis de ser encontradas nos experimentos. As estruturas dos nossos cálculos tinham aproximadamente 200 átomos, nos cálculos de DFT. Nos cálculos de transporte (DFT+NEGF), o número de átomos passou para 300. Estas nanofitas apresentam uma anisotropia na transmitância, podendo chegar até 90%, possibilitando que as nanofitas funcionem como filtros de spin. A análise de LDOS, mostra que esta anisotropia está relacionada com a distribuição de estados pela fita. As nanofitas com os estados distribuídos de forma assimétrica, apresentam uma diminuição no transporte. A localização de estados também favorece uma pior

transmitância nas nanofitas.

Os cálculos usando DFT+NEGF são bastante custosos computacionalmente, o que nos levou a procurar alternativas de reduzir este custo. Uma forma que encontramos, é usando uma base menor. Através do nosso estudo, encontramos uma base misturada, obtida pela combinação das bases SZ (*single  $\zeta$* ) e DZP (*double  $\zeta$  polarized*). Os resultados de testes em nanofitas mostra que o custo pode ser reduzido em 46% no processamento e em 47% na transmitância. Esta não é a menor base possível, pois a base SZ tem 4 orbitais. Existe a possibilidade de obter uma base ainda menor, com apenas 1 orbital, mas isso requer um maior cuidado e deixamos para estudos futuros.

O uso da base misturada nos permitiu estudar nanofitas mais largas, com 500 átomos. Os resultados nestas nanofitas são semelhantes aos obtidos em nanofitas estreitas e também apresentam altas transmitâncias com anisotropia. A corrente também é robusta, em torno de 10  $\mu\text{A}$ . A análise de LDOS mostra que os estados localizados e assimétricos na fita podem diminuir os valores da transmitância.

No caso de nanofios, uma cadeia com um número par de átomos apresenta uma oscilação no comprimento das ligações. O fio com um número ímpar de átomos apresenta a mesma oscilação nas ligações, mas este comportamento decai a medida que nos aproximamos do meio do fio. Além disso, os nanofios ímpares apresentam um momento magnético em átomos alternados. Comparamos os resultados obtidos com a DFT com duas teorias mais simples: teoria do orbital de valência (TOV) e a teoria do orbital molecular (TOM). No caso da TOV, conseguimos explicar o decaimento da oscilação nos comprimentos de ligação por ligações ressonantes. Esse tratamento também permite explicar o momento magnético nestes nanofios pela existência de carbonos com ligação insaturada. A TOM, permite explicar qualitativamente as ligações entre os carbonos do fio, tanto nos pares quanto nos ímpares. O momento magnético nos átomos alternados dos nanofios ímpares também é explicado pela TOM.

A análise de LDOS nos permite ver que os estados dos nanofios estão bastante distribuídos pelos fios (par e ímpar). Isso deve-se a natureza deslocalizada dos elétrons. Os resultados obtidos com a TOM, com a análise de COOP e de multiplicidades confirmam este comportamento.

Os cálculos de transporte mostram que os nanofios com um número par de átomos na cadeia apresentam um transporte pior do que as cadeias com um número

ímpar de átomos. A condutância para o fio par foi de menos de  $0.1 G_0$ . O fio ímpar apresentou valores entre  $0,3G_0$  e  $0,5G_0$ . O valor de bias que utilizamos foi de  $0,2 V$ . Logo, o transporte nas cadeia ímpares é mais robusto. A LDOS mostra que os momentos magnéticos dos nanofios ímpares estão simetricamente distribuídos pelo átomos, sendo este o motivo da boa condução dos nanofios.

Os estudos desta tese, indicam que os nanofios e as nanofitas de carbono apresentam propriedades eletrônicas interessantes e com um transporte robusto, possibilitando que estas estruturas possam ser usadas na produção dispositivos eletrônicos, tais como os transistores. Além disso, o trabalho desta tese permitiu o conhecimento da teoria DFT+NEGF, que pode ser usada no estudo de sistemas mais complexos e realísticos. Um exemplo é o grafeno, as nanofitas e os nanofios sobre superfícies metálicas, pois são feitos experimentalmente. A presença de defeitos e impurezas no grafeno e seus derivados, podem favorecer o aparecimento de propriedades interessantes e diferentes das observadas nesta tese quando encontradas sobre as superfícies metálicas. Logo, esta é uma perspectiva de um futuro trabalho que pode ser realizado, podendo contribuir para a criação de dispositivos de carbono.

## Apêndice A

### Os comprimentos de ligação dos fios de carbono

			Cadeias lineares					
			09	11	13	15	17	19
Ligação	1	SIESTA	1.273	1.275	1.273	1.271	1.270	1.269
		Nosso Modelo	1.285	1.282	1.280	1.278	1.277	1.276
	2	SIESTA	1.334	1.345	1.348	1.348	1.349	1.350
		Nosso Modelo	1.334	1.337	1.339	1.341	1.342	1.343
	3	SIESTA	1.293	1.294	1.289	1.286	1.284	1.282
		Nosso Modelo	1.301	1.296	1.292	1.289	1.286	1.285
	4	SIESTA	1.312	1.325	1.330	1.331	1.333	1.335
		Nosso Modelo	1.318	1.323	1.327	1.330	1.333	1.334
	5	SIESTA		1.309	1.303	1.298	1.294	1.292
		Nosso Modelo		1.309	1.304	1.299	1.296	1.293
	6	SIESTA			1.316	1.319	1.322	1.325
		Nosso Modelo			1.315	1.320	1.323	1.326
	7	SIESTA				1.308	1.304	1.300
		Nosso Modelo				1.309	1.305	1.301
	8	SIESTA					1.313	1.316
		Nosso Modelo					1.314	1.318
	9	SIESTA						1.308
		Nosso Modelo						1.309

Tabela A.1: Os valores do comprimento de ligação calculados com o SIESTA e o nosso modelo. Aqui, consideramos as ligações até o  $n/2$  átomo da LAC. Os valores do nosso modelo foram calculados com a equação 5.1. O rótulo ligações representam os valores numéricos mostrados na figura 5.1(d). Observe que consideramos apenas as cadeias lineares com um número ímpar de átomos.

			Cadeias lineares					
			09	11	13	15	17	19
Ligações	1	$n(\text{C}\equiv\text{C})$	4	5	6	7	8	9
		$n(\text{C}-\text{C})$	1	1	1	1	1	1
	2	$n(\text{C}\equiv\text{C})$	1	1	1	1	1	1
		$n(\text{C}-\text{C})$	4	5	6	7	8	9
	3	$n(\text{C}\equiv\text{C})$	3	4	5	6	7	8
		$n(\text{C}-\text{C})$	2	2	2	2	2	2
	4	$n(\text{C}\equiv\text{C})$	2	2	2	2	2	2
		$n(\text{C}-\text{C})$	3	4	5	6	7	8
	5	$n(\text{C}\equiv\text{C})$		3	4	5	6	7
		$n(\text{C}-\text{C})$		3	3	3	3	3
	6	$n(\text{C}\equiv\text{C})$			3	3	3	3
		$n(\text{C}-\text{C})$			4	5	6	7
	7	$n(\text{C}\equiv\text{C})$				4	5	6
		$n(\text{C}-\text{C})$				4	4	4
	8	$n(\text{C}\equiv\text{C})$					4	4
		$n(\text{C}-\text{C})$					5	6
	9	$n(\text{C}\equiv\text{C})$						5
		$n(\text{C}-\text{C})$						5

Tabela A.2: Os número de ocorrências de certo tipo de ligação,  $\text{C}-\text{C}$  ou  $\text{C}\equiv\text{C}$ . As "Ligações", representam as ligações rotuladas na 5.1(d). Consideramos ligações até o  $n/2$  átomo da LAC. Observe que consideramos apenas as cadeias lineares com um número ímpar de átomos.

## Apêndice B

### A correção para o cálculo de ligações em fios com um número ímpar de átomos

Neste apêndice abordaremos a correção sugerida na seção 5.1 usando a equação 5.2, reescrita aqui:

$$L_x = \sum_i \eta_{i,x} \bar{\mathcal{L}}_{i,x}, \quad (\text{B.1})$$

e os vínculos estabelecidos naquela seção. Devemos estimar os valores de  $\eta_{i,x}$  em cada fio e para isso usamos um cálculo variacional. A ideia computacional é gerar números aleatórios para variar os valores dos  $\eta_{i,x}$ . Estabelecemos como valor inicial para  $\eta_{i,x}$  o valor de  $1/N_p$ , onde  $N_p$  é o número de possibilidades no fio em questão. Logo, fornecemos uma probabilidade igual de ocorrência no início.

Definimos uma faixa de variação, algo como 0,1, e os números aleatórios são gerados entre  $\eta_{i,x} - 0,05$  e  $\eta_{i,x} + 0,05$ . Após isso, checamos se obedecem ao vínculo:

$$\sum_i \eta_{i,x} = 1, \quad (\text{B.2})$$

onde variamos pelas  $i$  configurações possíveis em uma dada ligação rotulada por  $x$ .

Caso a condição da equação B.2 seja satisfeita, comparamos as ligações obtidas com o SIESTA com as ligações  $L_x$  obtidas com a equação B.1. Caso a diferença entre as duas seja menor do que  $0,001\text{\AA}$ , consideramos que os valores de  $\eta_{i,x}$  foram encontrados. Os valores de  $\bar{\mathcal{L}}_{i,x}$  considerados inicialmente foram os valores de  $L_1$  e  $L_3$  mostrados na seção 5.1. Logo, eram valores fixos, mas isso mostrou resultados não satisfatórios, levando com que usássemos outros valores para  $\bar{\mathcal{L}}_{i,x}$ .

Na figura B.1 mostramos os valores dos comprimentos no caso dos fios pares. Há um decaimento nos valores dos comprimentos a medida que nos aproximamos das ligações mais próximas ao centro e identificamos que a forma desta queda é exponencial. No caso de uma cadeia linear e infinita de átomos de carbono, os valores do comprimento de ligação simples e tripla são  $1,33\text{\AA}$  e  $1,29\text{\AA}$ , respectivamente. Portanto, o decaimento observado ocorre porque as ligações no centro do fio tendem as ligações do fio infinito.



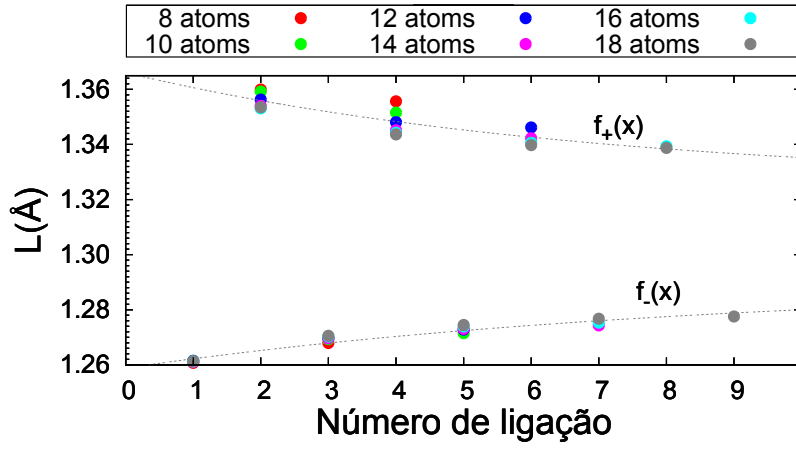


Figura B.1: Os comprimentos das ligações dos fios com um número par de átomos na cadeia. As curvas pontilhadas em preto representam as funções definidas na equação B.3.

Nos carbonos próximos das nanofitas, as ligações sofrem grande influência das mesmas e por isso não devem apresentar os mesmos valores para as ligações simples e tripla do fio infinito.

Usando os valores mostrados na figura B.1, calculamos a média dos comprimentos em cada ligação e realizamos um *fit* com uma função exponencial de forma:

$$f_{\pm}(x) = \pm a_{\pm} e^{-b_{\pm} x} + c_{\pm}, \quad (\text{B.3})$$

onde os valores de  $\pm$  representam as curvas superior e inferior na figura B.1. Os valores encontrados para os coeficientes  $a_{\pm}$ ,  $b_{\pm}$  e  $c_{\pm}$  são 0,040 e 0,031, 0,145 e 0,117, 1,326 e 1,289, respectivamente.

Com a função  $f_{\pm}$  definida, usamos seus valores para estimar  $\bar{\mathcal{L}}_{i,x}$ . Logo, o valor da ligação  $\bar{\mathcal{L}}_{i,1}$  é  $f_{\pm}(1)$ , de  $\bar{\mathcal{L}}_{i,2}$  é  $f_{\pm}(2)$ , e assim por diante. A escolha da função, seja + ou -, é feita considerando-se as várias possibilidades, semelhantes ao caso de 13 átomos que mostramos na figura 5.3. Considerando este caso ainda, para a primeira ligação, temos 6 ligações  $f_{-}(1)$  e uma  $f_{+}(1)$ . O uso da função  $f_{\pm}$  fornece bons resultados, o desvio das ligações calculadas com a equação B.1 em relação aos calculados com o SIESTA é de menos de 1%. Na tabela B.1 mostramos os valores dos coeficientes  $\eta_{i,x}$  calculadas com o procedimento descrito aqui.

O objetivo desta correção é o de comprovar que o modelo pode prever, mesmo

		Cadeias lineares					
		09	11	13	15	17	19
$N_p$	$\eta_1$	0.175	0.128	0.099	0.091	0.083	0.067
	$\eta_2$	0.205	0.181	0.148	0.117	0.110	0.099
	$\eta_3$	0.239	0.191	0.159	0.142	0.108	0.100
	$\eta_4$	0.205	0.191	0.189	0.150	0.131	0.107
	$\eta_5$	0.175	0.181	0.159	0.150	0.137	0.127
	$\eta_6$		1.128	0.148	0.142	0.131	0.127
	$\eta_7$			0.099	0.117	0.108	0.107
	$\eta_8$				0.091	0.110	0.100
	$\eta_9$					0.083	0.099
	$\eta_{10}$						0.067

Tabela B.1: Tabela com os valores de  $\eta$  calculados com o procedimento descrito neste apêndice. O  $N_p$  denota o número de possibilidades com o carbono insaturado.

que qualitativamente, os valores de polarização dos átomos insaturados. Este assunto foi abordado na seção 5.2. A carga de um átomo insaturado poderia ser calculado com:

$$\xi = \frac{1}{N_p} [(N_p - 1) \times (2up - 2down) + 3up - 1down] = 2up, \quad (\text{B.4})$$

onde  $\xi$  seria a polarização e  $N_p$  o número de possibilidades. Esta equação só é válida quando a probabilidade de ocorrência de cada uma das possibilidades é a mesma. Neste caso, a polarização terá sempre o mesmo valor e independe da posição no fio e do tamanho da cadeia.

Entretanto, os resultados do SIESTA sugerem que a polarização depende da posição do átomo no fio. Isto nos motivou a fazer a correção descrita neste apêndice. A equação agora, depende das possibilidades e tem a forma:

$$\xi_x = \sum_i \eta_{i,x} P_{i,x}, \quad (\text{B.5})$$

onde  $P_{i,x}$  seria a polarização no átomo  $x$  em questão e em uma dada configuração  $i$ . Por exemplo, no caso da figura 5.3, da 1° a 6° configurações não temos polarização no primeiro átomo:

$$P_{(1^\circ-6^\circ),1} = 2up - 2down = 0. \quad (\text{B.6})$$

Na 7° possibilidade:

$$P_{7^\circ,1} = 3up - 1down = 2up. \quad (\text{B.7})$$

Então, como a equação B.5 tem pesos  $\eta_{i,x}$  que diferenciam as configurações e os átomos na cadeia, a polarização  $\xi_x$  não será mais a mesma nos átomos e nas configurações. A tabela B.2 mostra os novos valores de polarização calculados com a equação B.5.

		Cadeias lineares					
		09	11	13	15	17	19
Átomos	$\xi_1$	0.351	0.256	0.198	0.182	0.165	0.134
	$\xi_3$	0.410	0.362	0.295	0.234	0.220	0.198
	$\xi_5$	0.478	0.383	0.318	0.283	0.216	0.199
	$\xi_7$	0.410	0.383	0.377	0.301	0.262	0.215
	$\xi_9$	0.351	0.362	0.318	0.301	0.273	0.254
	$\xi_{11}$		0.256	0.295	0.283	0.262	0.254
	$\xi_{13}$			0.198	0.234	0.216	0.215
	$\xi_{15}$				0.182	0.220	0.199
	$\xi_{17}$					0.165	0.198
	$\xi_{10}$						0.134

Tabela B.2: Tabela com os valores de polarização  $\xi_x$  dos átomos rotulados com x (são os carbonos insaturados).

		Cadeias lineares					
		09	11	13	15	17	19
Átomos	$\xi_1$	0.369	0.321	0.273	0.249	0.226	0.203
	$\xi_3$	0.407	0.359	0.312	0.281	0.255	0.233
	$\xi_5$	0.423	0.383	0.341	0.308	0.283	0.259
	$\xi_7$	0.407	0.383	0.350	0.322	0.299	0.275
	$\xi_9$	0.369	0.359	0.341	0.322	0.301	0.282
	$\xi_{11}$		0.321	0.312	0.308	0.299	0.282
	$\xi_{13}$			0.273	0.281	0.283	0.275
	$\xi_{15}$				0.249	0.255	0.259
	$\xi_{17}$					0.226	0.233
	$\xi_{10}$						0.203

Tabela B.3: Tabela com os valores de polarização  $\xi_x$  dos átomos rotulados com x e calculados com o SIESTA.

## Apêndice C

### Teoria de funções de Green

Neste capítulo, apresentaremos noções sobre funções de Green e como determiná-las. Começaremos lembrando que a função de Green é um método para resolver equações diferenciais com um termo inhomogêneo. Este método também pode ser aplicado ao problema de autovalores, que é o caso da equação de Schrödinger. Entretanto, isso é possível apenas no caso de partículas não interagentes. Com o objetivo de incluir as interações tratamos o problema perturbativamente e mostramos como construir a função de Green desta forma. Neste processo, acabamos por definir as chamadas funções de Green fora do equilíbrio, que são necessárias como base para fazer o tratamento da teoria de transporte, através dos trabalhos de Keldysh, Kadoff e Baym. Discutiremos de maneira geral as vantagens físicas de se usar as funções de Green e que informações podemos conseguir através de seu cálculo.

#### C.1 O método de funções de Green para solução de equações diferenciais

Nas disciplinas básicas dos cursos de física, as funções de *Green* (GF) são estudadas como uma alternativa para solução de equações diferenciais da forma:

$$Lu(\vec{r}) = f(\vec{r}), \quad (\text{C.1})$$

onde  $L$  é um operador linear,  $u(x)$  é a solução da equação e  $f(x)$  é uma função qualquer, logo depende do problema abordado. Algumas vezes, a solução desta equação pode ser muito complicada ao usarmos certos métodos que são considerados padrão para solução deste tipo de problema. Nestes casos surge a função de *Green* como uma alternativa. Ao invés de resolver a equação (C.1), resolvemos a equação:

$$LG(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (\text{C.2})$$

onde  $\delta$  é uma função delta e  $G$  é a função de *Green*. Desta forma a solução da equação (C.1) é:

$$u(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' G(\vec{r}, \vec{r}') f(\vec{r}'). \quad (\text{C.3})$$

O leitor não acostumado este método pode achar que não ganhamos nenhuma facilidade para resolver a equação (C.1), mas note que substituímos a função  $f(\vec{r})$  pela delta e em muitos casos isso permite que seja usado um método padrão de solução de equação diferencial para achar a função de *Green*. Por outro lado, o operador linear pode ter uma forma muito complicada, podendo tornar este procedimento infrutífero. Obviamente, o método empregado para resolver uma equação diferencial depende da escolha da pessoa que se dispõe a resolvê-la, logo, alguma experiência neste campo é necessário para uma boa escolha.

No caso dos problemas físicos de interesse desta tese, teremos que resolver equações de Schrödinger, que é um problema de autovalores. Neste caso, a função de Green fica:

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Psi_n^*(\vec{r}) \Psi_n(\vec{r}')}{\lambda_n}. \quad (\text{C.4})$$

onde  $\Psi_n(\vec{r})$  são os autovetores da equação de Schrödinger.

A forma da função de Green mostrada na equação (C.4) é a que será usada nos problemas desta tese. Esta forma também é compatível com o uso de operadores do formalismo de segunda quantização que é natural porque fornece as ferramentas matemáticas para descrição de sistemas com muitas partículas.

Os operadores de campo serão representados por  $\hat{\psi}^\dagger$  e  $\hat{\psi}$ . Estes são os operadores criação e destruição, respectivamente. Num curso de mecânica quântica, o problema do oscilador harmônico pode ser resolvido de duas formas [96]. Uma usa funções de onda e a outra usa operadores criação e destruição. Claramente, o uso de operadores simplifica a solução deste problema mostrando-se um método poderoso e portanto útil. Estas simplificações também estarão presentes no uso dos operadores  $\hat{\psi}^\dagger$  e  $\hat{\psi}$ , uma vez que normalmente estes são construídos pela combinação linear de operadores de uma partícula:

$$\begin{aligned} \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}) &= \sum_k \psi_k^*(\vec{r}) c_k^\dagger \\ \hat{\psi}(\vec{r}) &= \sum_k \psi_k(\vec{r}) c_k, \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

onde os coeficientes  $\psi_k(\vec{r})$  são as funções de onda de uma partícula e a soma varre sobre os números quânticos. Desta forma, todas as relações de comutação e anti-comutação

que eram válidas para os operadores criação e destruição são também válidas para os operadores  $\hat{\psi}^\dagger$  e  $\hat{\psi}$ .

Podemos ainda considerar o caso em que temos informações dinâmicas, dependentes do tempo, usando a representação de Heisenberg (as funções de onda são constantes e os operadores são dependentes do tempo):

$$\hat{O}(t) = (e^{iHt/\hbar})\hat{O}(e^{-iHt/\hbar}), \quad (\text{C.6})$$

onde  $H$  é o Hamiltoniano,  $t$  é o tempo e  $\hat{O}$  é um operador independente de  $t$ . Isso permite incluir o tempo nos operadores de campo, isto é,  $\hat{\psi}(\vec{r})$  fica em função de duas variáveis  $\hat{\psi}(\vec{r}, t)$ .

Como exemplo de uso dos operadores de campo, podemos citar o operador densidade no caso de uma partícula. Podemos escreve-lo como:

$$\hat{n}(\vec{r}, t) = \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}, t)\hat{\psi}(\vec{r}, t). \quad (\text{C.7})$$

Note que isso verifica se há uma partícula no ponto  $\vec{r}$  no tempo  $t$ . A construção desta forma é natural, se conseguimos destruir uma partícula e recria-la em  $(\vec{r}, t)$  é porque ela existe. Caso isso não seja possível teremos um valor nulo. Lembre que  $\hat{\psi}(\vec{r}, t)$  é escrito em função de operadores destruição de uma partícula  $c_k$ , equação (C.5), e quando este operador é aplicado a um estado de ocupação nula teremos o valor zero, ou seja queremos dizer:

$$c_k|0\rangle_k = 0. \quad (\text{C.8})$$

Se temos um valor nulo para  $c_k|0\rangle_k$ , tentar aplicar o operador criação resultará em zero também, e assim não há ocupação nesse estado.

Voltando nossa atenção para a função de Green, podemos construir o análogo da equação (C.4) dentro do formalismo de segunda quantização como:

$$iG(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{T}[\hat{\psi}(\vec{r}, t)\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t')] | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle}. \quad (\text{C.9})$$

Esta é a função de Green de uma partícula ordenada temporalmente a temperatura zero. O estado  $|\Psi_0\rangle$  é o autovetor do estado fundamental e deve satisfazer a equação de Schrödinger. O operador  $\hat{T}$  faz o ordenamento temporal dos operadores. Podemos representar sua atuação numa forma matemática compacta:

$$\hat{T}[\hat{\psi}(\vec{r}, t)\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t')] = \theta(t - t')\hat{\psi}(\vec{r}, t)\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t') - \theta(t' - t)\hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t')\hat{\psi}(\vec{r}, t), \quad (\text{C.10})$$

o sinal negativo no segundo termo é porque estamos tratando de Férmions. Se  $t > t'$ , o  $\theta$  no segundo termo é nulo. Para  $t < t'$ , o  $\theta$  no primeiro termo se anula. Desta forma, a função de Green representa a evolução temporal do estado de um sistema no tempo  $t'$  para um tempo  $t$  quando é criada uma partícula ou representa a evolução do sistema no tempo  $t$  para o  $t'$  quando é criado um buraco. A evolução desse sistema obviamente depende do Hamiltoniano do sistema, que está inserido no operador de campo  $\hat{\psi}$  devido o cenário de Heisenberg, veja a equação (C.6).

## C.2 As funções de Green no equilíbrio

A função de Green definida por (C.9) deve satisfazer a uma equação semelhante a equação de Schrödinger, mas com uma singularidade. Considerando um sistema de elétrons não interagentes entre si, esta equação é derivada a partir da equação C.9. Os detalhes da dedução podem ser encontrados em outras referências [47] e mostraremos o resultado final:

$$\left( i\hbar \frac{\partial}{\partial t} + \frac{\hbar^2 \nabla_x^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) \right) G_0(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \hbar \delta(t - t') \delta(x - x'). \quad (\text{C.11})$$

Esta é uma equação diferencial do tipo Schrödinger inhomogênea. No caso da equação (C.11), o  $G_0$  representa um sistema de uma partícula livre.

Ao consideramos o caso da DFT, que trata o sistema de elétrons como se fossem não interagentes, podemos usar as funções de Green de um sistema de partículas não interagentes e livres como aproximação para entender a física de sistemas mais complexos. Por este motivo, estamos usando o sistema de partícula livre como base para trabalhar as noções de funções de Green desta tese. No caso de a partícula não ser livre, é esperado que apareçam mais termos no lado direito da equação (C.11), mas como estamos tratando o caso da DFT, estes termos devem desaparecer e teremos uma equação semelhante a equação (C.11). Portanto, a interação entre os elétrons não invalidará as noções que mostramos até aqui.

A definição de função de Green dada pela equação (C.9) contém informação menos detalhada sobre o estado fundamental. O que vimos até este ponto confirma este ponto de vista, pois a solução completa só é obtida se tivermos uma integral semelhante a da equação (C.3). Entretanto, a função de Green contém algumas informações físicas importantes [97], mostrando que em muitos casos é suficiente e desejável encontrá-la.

Algumas das vantagens de se trabalhar com a função de Green são expostas a seguir:

- O cálculo dos valores esperados de qualquer operador de uma partícula. Em outras palavras, podemos calcular quantidades experimentais relevantes;
- O cálculo da energia do sistema no estado fundamental;
- O cálculo do espectro de excitação do sistema;
- Possui uma teoria robusta e sistemática para tratar perturbações;

No caso de existir interação, a função  $G_0$  pode ser usada para encontrar uma função de Green do sistema interagente. Isso é feito perturbativamente através do teorema de Wick [97–99]. Ao aplicar o teorema de Wick na equação (C.9) obtemos:

$$G_t(x, x') = G^0(x, x') + \int \int d^4x_1 d^4x_2 G^0(x, x_1) \Sigma(x_1, x_2) G_t(x_2, x'). \quad (\text{C.12})$$

Esta é a equação de Dyson [97, 98]. O termo  $\Sigma$  é a chamado de autoenergia e contém informações sobre as interações do sistema. Aqui, o  $x_i = (\vec{r}_i, t)$  é uma variável que depende de coordenadas de espaço e de tempo. A função de Green é útil na definição de observáveis da situação fora do equilíbrio.

### C.3 As funções de Green fora do equilíbrio(NEGF)

No caso de equilíbrio temos apenas uma função de Green. No caso fora de equilíbrio existem outras funções de Green usadas na descrição deste caso [47]:

$$iG^r(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \theta(t - t') \langle \{\hat{\psi}(\vec{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t')\} \rangle \quad (\text{C.13})$$

$$iG^r(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = -\theta(t' - t) \langle \{\hat{\psi}(\vec{r}, t), \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t')\} \rangle \quad (\text{C.14})$$

$$iG^>(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle \hat{\psi}(\vec{r}, t) \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t') \rangle \quad (\text{C.15})$$

$$iG^<(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle \hat{\psi}^\dagger(\vec{r}', t') \hat{\psi}(\vec{r}, t) \rangle, \quad (\text{C.16})$$

onde as chaves “ $\{\}$ ” denotam o anticomutador. Note que não consideramos o termo  $\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle$  no denominador, porque este termo desaparece ao usar o teorema de Wick e os diagramas de Feynman para tratar os elementos da expansão em série perturbativa [98].

As funções  $G^{r,a}$  são chamadas de retardada e avançada, respectivamente e possuem uma estrutura analítica para o cálculo da resposta de sistemas. As funções  $G^{>,<}$  são



conhecidas como funções de correlação. Do inglês, seus nomes são *greater than* e *less than*, respectivamente. Estas funções tem relação com observáveis como a corrente e a densidade eletrônica. As funções  $G^r$  e  $G^a$  são nulas em  $t > t'$  e em  $t < t'$ , respectivamente, e representam a resposta do sistema no tempo  $t$  devido a uma perturbação em  $t'$ . Da mesma forma que a função de  $G_t$ , estas funções obedecem a uma equação do tipo Schrödinger inhomogênea. As funções  $G^<$  e  $G^>$  são propagadores de elétrons e buracos mudando do ponto  $(\vec{r}, t)$  para  $(\vec{r}', t')$ . As equações diferenciais neste caso não são do mesmo tipo das obtidas para  $G^r$  e  $G^a$ , por isso há diferenças fundamentais entre a física representada por  $G^<$  e  $G^>$  e pela física contida em  $G^r$  e  $G^a$ . Entretanto, estas funções têm uma relação entre si:

$$G^a - G^r = G^> - G^<, \quad (\text{C.17})$$

indicando que somente três destas funções são linearmente independentes. Futuramente veremos como quais são suas formas segundo os trabalhos de Keldysh [100] e Kadanoff-Baym [101]. Aqui podemos notar que a densidade pode ser expressa pela função de Green *less than*:

$$\langle n(\vec{r}) \rangle = -i \langle G^<(\vec{r}, t; \vec{r}, t) \rangle, \quad (\text{C.18})$$

e que a função de Green causal (C.9) poderia ser expressa em função das funções de Green definidas nesta seção, mostrando que as funções de Green tem as mesmas informações e não precisamos de todas. Isso é verdade apenas no caso da situação de equilíbrio.

No caso de não equilíbrio, as funções de Green  $G^{<, >, a, r}$  tornam-se importantes dependendo da situação a ser estudada. Isto ocorre porque as funções de Green são ordenadas segundo um contorno, conhecido como **contorno de Keldysh**. Na seção anterior fizemos a descrição da função de Green do sistema interagente com o auxílio do operador  $\hat{S}(-\infty, \infty)$ . Esse operador faz a evolução do estado de partículas livres num tempo remoto no passado para o de partículas interagentes. Entretanto, podemos ver que o operador também admite que em tempo longos há a volta para o estado do passado. Obviamente isso nem sempre é verdade.

Como exemplo, imagine que no tempo  $t = -\infty$  exista um plasma de partículas livres e uma superfície de algum material usado como substrato para crescimento. Ao jogar o plasma sobre a superfície, há o resfriamento do plasma e um crescimento de uma nova estrutura. Com o conhecimento que temos deste tipo de processo, sabemos que o sistema obtido não evoluirá para um plasma e uma superfície no tempo  $t = \infty$ , mostrando que a

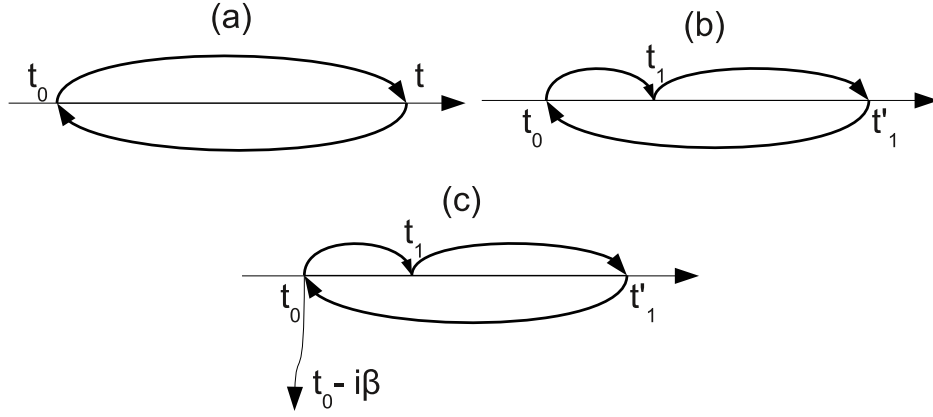


Figura C.1: Representação de contornos de ordenamento temporal na situação de não equilíbrio.

situação inicial ( $t = -\infty$ ) é diferente da situação final ( $t = \infty$ ). Logo, temos um sistema fora do equilíbrio.

No caso de Keldysh, consideramos que o estado de partícula livre evolui do passado até um estado no tempo  $t_0$ , contém as informações físicas de interesse, depois voltamos o estado ao passado remoto. A atenção neste caso está em tomar um ordenamento temporal nas funções de Green que obedeça e esta situação que descrevemos. Isso é feito com o operador  $\mathcal{T}_C$ . Este é um ponto importante porque cada uma das funções de Green que vimos até aqui fazem a evolução temporal em intervalos de tempo específicos e sem o operador de ordenamento correto estaríamos calculando funções de Green incorretamente.

Desta forma, a função de Green pode ser definida da mesma forma que no caso de equilíbrio, mas com operador de ordenamento temporal sobre um contorno semelhante ao da figura C.1(b):

$$iG(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle \mathcal{T}_C \{ \hat{\phi}_H(\vec{r}, t) \hat{\phi}_H^\dagger(\vec{r}', t') \} \rangle, \quad (\text{C.19})$$

onde o contorno é definido pela figura C.1(b). A equação C.19 permite vários caminhos possíveis. Um caminho que pode ser percorrido é do tempo  $t_0$  até  $t'_1$  passando por  $t_1$  e do tempo  $t'_1$  para o tempo  $t_0$ . Por outro lado, este não é a única possibilidade, poderia ser feito um trajeto de  $t_0$  para  $t'_1$  e de  $t'_1$  para  $t_0$  passando por  $t_1$ . Neste caso em que temos dois pontos, podemos ter 4 possibilidades. Isso porque o contorno apresenta dois ramos, o da ida ( $C_1$ ) e o da volta ( $C_2$ ), permitindo a existência de 4 funções de Green. Lembrando que a função de Green é definida por dois pontos que podem estar num mesmo ramo ou

num diferente:

$$iG(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \begin{cases} G^t(\vec{r}, t; \vec{r}', t') & t, t' \in C_1 \\ G^>(\vec{r}, t; \vec{r}', t') & t \in C_2, t' \in C_1 \\ G^<(\vec{r}, t; \vec{r}', t') & t \in C_1, t' \in C_2 \\ G^{\tilde{t}}(\vec{r}, t; \vec{r}', t') & t, t' \in C_2 \end{cases} \quad (\text{C.20})$$

Aqui temos a função anti-causal que é semelhante a função causal definida no caso do equilíbrio, mas com um operador  $\tilde{\mathcal{T}}$  que tem uma função oposta a de  $\mathcal{T}$ .

Agora vemos claramente que a função de Green do nosso sistema tem muitas funções de Green, com valores diferentes, mostrando a diferença com o caso do equilíbrio. Novamente, a função de Green esta na representação de Heisenberg, por isso devemos mudar para a representação de iteração para podermos usar o teorema de Wick. Da mesma forma que no caso do equilíbrio podemos fazer:

$$iG(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \langle \mathcal{T} \{ \hat{S}_C^H \hat{\phi}_h(\vec{r}, t) \hat{\phi}_h^\dagger(\vec{r}', t') \} \rangle, \quad (\text{C.21})$$

onde definimos,

$$\hat{S}_C^H = \exp \left[ -i \int_C dt'' \hat{H}'_h(t'') \right]. \quad (\text{C.22})$$

O contorno  $C$  usado é o mesmo da figura C.1(b). Ao usar o teorema de Wick na equação (C.21), obtemos [102],

$$G(x_1, x'_1) = G_0(x_1, x'_1) + \int_C dx_2 \int_C dx_3 G_0(x_1, x_2) \Sigma(x_2, x_3) G(x_3, x'_1), \quad (\text{C.23})$$

Esta é a equação de Dyson, onde novamente a autoenergia  $\Sigma$  contém a informação das interações. Fizemos novamente a contração  $x_y = (\vec{r}_y, t_y)$ .

A equação (C.23) pode ser trabalhada com um procedimento chamado de **continuação analítica de Langreth** [47, 103, 104], permitindo obter:

$$G^< = (1 + G^r \Sigma^r) G_0^< (1 + \Sigma^a G^a) + G^r \Sigma^< G^a. \quad (\text{C.24})$$

Esta é a equação de Keldysh [47, 97, 98].

O primeiro termo da equação (C.24) tem relação com o decaimento inicial do sistema e o segundo esta relacionado ao espalhamento. No caso estacionário o primeiro termo acaba desaparecendo. O mesmo procedimento usado para o cálculo da equação (C.24) pode ser usado para calcular outras funções de Green:

$$G^{r,a} = G_0^{r,a} + G_0^{r,a} \Sigma^{r,a} G^{r,a} \quad (\text{C.25})$$

Podemos recolocar as variáveis e as integrais que omitimos:

$$G^{r,a}(x_1, x'_1) = G_0^{r,a}(x_1, x'_1) + \int_C dx_2 \int_C dx_3 G_0^{r,a}(x_1, x_2) \Sigma^{r,a}(x_2, x_3) G^{r,a}(x_3, x'_1). \quad (\text{C.26})$$

A diferença básica em relação a equação encontrada no caso do equilíbrio, é que as integrais estão sobre um contorno complexo  $C$ .

## C.4 A equação de Schrödinger para a função de $G^r$

Antes de realizar o cálculo de  $G^r$ , precisamos trabalhar o Hamiltoniano no formalismo da segunda quantização e com bases não ortogonais. Felizmente, a referência [105] fez isso e a usaremos como guia. A ideia básica, é considerar uma simetrização de Löwding:

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{1}, \quad (\text{C.27})$$

onde  $\mathbf{C}$  é a matrix que faz a transformação:

$$\mathbf{M}' = \mathbf{C} \mathbf{M} \mathbf{C}. \quad (\text{C.28})$$

O  $\mathbf{M}$  é uma matriz qualquer, podendo ser operadores do formalismo DFT+NEGF. A base, também sofre uma transformação:

$$\Phi' = \mathbf{C} \Phi \quad (\text{C.29})$$

Assim, os operadores quânticos na base não ortogonal podem ser escritos a partir dos operadores escritos na base ortogonal. Desta forma pode-se obter [105]:

$$\hat{H} = \sum_{ij} (S^{-1} H S^{-1})_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j, \quad (\text{C.30})$$

onde usamos o acento circunflexo denota o operador na base não ortogonal. O termo entre parenteses é o Hamiltoniano na base ortogonal, permitindo escrever:

$$\hat{H} = \sum_{ij} \bar{H}_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j, \quad (\text{C.31})$$

onde a barra sobre o operador denota que está na base ortogonal:

$$\bar{H}_{ij} = (S^{-1} H S^{-1})_{ij}. \quad (\text{C.32})$$

Multiplicar os dois lados de um operador com a matriz de *overlap* é conhecido como processo de simetrização e o resultado deste produto é uma matriz numa base ortogonal. Agora podemos seguir em frente, para o cálculo da equação diferencial de  $G^r$ .

No caso de bases ortogonais, a função de Green  $G^r$  é definida como:

$$i\bar{G}_{ij}^r(t-t') = \theta(t-t')\langle[\bar{c}_i(t), \bar{c}_j^\dagger(t')]_+\rangle, \quad (\text{C.33})$$

onde o símbolo “+” denota um anticomutador. A parte espacial é incluída fazendo:

$$\bar{G}^r(\vec{r}, t; \vec{r}', t') = \sum_{ij} \bar{G}_{ij}^r(t-t') \bar{\phi}_i(\vec{r}) \bar{\phi}_j(\vec{r}'), \quad (\text{C.34})$$

onde  $\phi_i(\vec{r})$  são os orbitais de base num certo átomo. Usando a transformação da equação (C.27), a definição da função de Green  $G^r$  na base não ortogonal fica:

$$\begin{aligned} iG_{ij}^r(t-t') &= \theta(t-t')\langle[\hat{c}_i(t), \hat{c}_j^\dagger(t')]_+\rangle \\ G^r(\vec{r}, t; \vec{r}', t') &= \sum_{ij} \mathfrak{G}_{ij}^r(t-t') \phi_i(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}') \\ \mathfrak{G}_{ij}^r(t-t') &= \sum_{lm} S_{il}^{-1} G_{lm}^r(t-t') S_{mj}^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.35})$$

Como observação, lembramos que os operadores de criação e aniquilação são definidos com os orbitais de base, por isso participam da transformação. A função  $\mathfrak{G}^e$  é a função de Green *retardada* usada nos cálculos DFT+NEGF.

A equação (C.35) pode ser derivada em relação ao tempo:

$$i\partial_t G_{ij}^r(t-t') = \delta(t-t')\langle[\hat{c}_i(t), \hat{c}_j^\dagger(t')]_+\rangle + \theta(t-t')\partial_t\langle[\hat{c}_i(t), \hat{c}_j^\dagger(t')]_+\rangle. \quad (\text{C.36})$$

O anticomutador é a matriz de *overlap*  $S_{ij}$ , veja a equação (C.77), permitindo escrever:

$$i\partial_t G_{ij}^r(t-t') = \delta(t-t')S_{ij} + \theta(t-t')\langle\langle[\partial_t \hat{c}_i(t), \hat{c}_j^\dagger(t')]_+\rangle\rangle. \quad (\text{C.37})$$

Agora, vamos trabalhar apenas o termo  $\partial_t \hat{c}_i(t)$ . Utilizando a equação de Heisenberg:

$$i\partial_t \hat{c}_i(t) = [\hat{c}_i(t), \hat{H}] = [\hat{c}_i, \hat{H}](t), \quad (\text{C.38})$$

onde a dependência temporal foi retirada do comutador porque  $e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}}$  comuta com  $\hat{H}$ . O Hamiltoniano pode ser definido pela equação C.74, assim:

$$i\partial_t \hat{c}_i(t) = \sum_{\alpha\beta} \{\bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_\alpha \hat{c}_\beta - \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \hat{c}_i\}(t). \quad (\text{C.39})$$

Usando as relações de comutação (C.77), obtemos:

$$i\partial_t \hat{c}_i(t) = \sum_{\alpha\beta} \{\bar{H}_{\alpha\beta} S_{i\alpha} \hat{c}_\beta - \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_i \hat{c}_\beta - \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \hat{c}_i\}(t). \quad (\text{C.40})$$

Como os elétrons são Férmions, a permutação entre dois operadores de destruição produz um sinal negativo. Isso mostra que o segundo e terceiro termos são iguais e de sinal opostos. Logo:

$$\partial_t \hat{c}_i(t) = -i \sum_{\alpha\beta} S_{i\alpha} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\beta(t). \quad (\text{C.41})$$

Substituindo a equação (C.41) na (C.37), temos:

$$i\partial_t G_{ij}^r(t-t') = \delta(t-t') S_{ij} - i \sum_{\alpha\beta} S_{i\alpha} \bar{H}_{\alpha\beta} \theta(t-t') \langle [\hat{c}_\beta(t), \hat{c}_j^\dagger(t')]_+ \rangle. \quad (\text{C.42})$$

No segundo termo identificamos a função  $G^r$ , veja a equação (C.33), assim:

$$i\partial_t G_{ij}^r(t-t') = \delta(t-t') S_{ij} + \sum_{\alpha\beta} S_{i\alpha} \bar{H}_{\alpha\beta} G_{\beta j}^r(t-t'). \quad (\text{C.43})$$

Claramente podemos transformar esta equação numa matriz:

$$i\partial_t G^r(t-t') = \delta(t-t') S + S \bar{H} G^r(t-t'). \quad (\text{C.44})$$

Arrumando os termos:

$$(i\partial_t - S \bar{H}) G^r(t-t') = \delta(t-t') S. \quad (\text{C.45})$$

Podemos multiplicar as matrizes  $S$  e  $S^{-1}$  e conseguir:

$$(iS\partial_t - S\bar{H}S) S^{-1} G^r(t-t') S^{-1} = \delta(t-t') \mathbf{1}, \quad (\text{C.46})$$

onde  $\mathbf{1}$  é a matriz identidade. A equação C.32 pode ser usada para reescrever o Hamiltoniano. Além disso, o trabalho de Thyngesen [106] mostra que a função de Green é fundamental para obter uma equação para corrente. Logo, podemos escrever a equação C.46 como:

$$(iS\partial_t - \hat{H}) \mathfrak{G} = \delta(t-t') \mathbf{1}, \quad (\text{C.47})$$

onde fizemos:

$$\hat{H} = S\bar{H}S, \quad \mathfrak{G} = S^{-1} G^r(t-t') S^{-1}. \quad (\text{C.48})$$

A equação C.47 é semelhante a equação de Schrödinger, e contém uma singularidade assim como as equações conhecidas pra se obter funções de Green. O Hamiltoniano  $\hat{H}$  é usado no cálculo DFT. Esta equação não está na forma de energia, por isso fazemos uma transformada de Fourier:

$$(E^+ S - \hat{H}) \mathfrak{G}(E^+) = \mathbf{1}. \quad (\text{C.49})$$

Esta é a equação usada no cálculo de  $G^r$ . Atribuindo valores complexos para  $E^+$ , conseguimos achar a função  $G^r$ . Na tese, usamos a notação  $G^r$  para a função  $\mathfrak{G}^r$  por simplicidade. No geral, essa mudança de base não afeta a forma das equações da teoria DFT+NEGF, calculadas com a base ortogonal.

## C.5 O cálculo de $\Sigma^r$

Podemos reescrever o Hamiltoniano da equação (3.7) numa forma matricial:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{EE} & V_{EC} & 0 \\ V_{CE}^\dagger & H_{CC} & V_{CD}^\dagger \\ 0 & V_{DC} & H_{DD} \end{pmatrix}, \quad (\text{C.50})$$

onde temos a representação de cada região da figura 3.1. Os termos  $H_{EE}$  e  $H_{DD}$  representam eletrodos enquanto  $H_{CC}$  representa a região de espalhamento. Os termos  $V_{EC/DC}$  e  $V_{CE/CD}$  representam as interações dos eletrodos com a região central e são os termos  $\hat{H}_{EC/DC}$  e  $\hat{H}_{CE/CD}$  da equação (3.7). Note que todos estes termos são blocos de matrizes e sua representação na forma de *kets* pode ser escrita como:

$$\hat{H} = \sum_{ij} H|\phi_i\rangle\bar{H}_{ij}\langle\phi_j|, \quad (\text{C.51})$$

onde  $|\phi_i\rangle$  é a função de base e  $\bar{H}_{ij}$  é o Hamiltoniano simetrizado numa base ortogonal, veja o apêndice C.4. O análogo da equação (C.49), na forma matricial, é escrita como:

$$\begin{pmatrix} ES_{EE} - H_{EE} & -V_{EC} & 0 \\ -V_{CE}^\dagger & ES_{CC} - H_{CC} & -V_{CD}^\dagger \\ 0 & -V_{DC} & ES_{DD} - H_{DD} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_{EE} & G_{EC} & G_{ED} \\ G_{CE} & G_{CC} & G_{CD} \\ G_{DE} & G_{DC} & G_{DD} \end{pmatrix} = \mathbf{I}. \quad (\text{C.52})$$

Fazendo o produto da primeira matriz pela segunda coluna da segunda matriz e comparando com a identidade:

$$(ES_{EE} - H_{EE})G_{EC} - V_{EC}G_{CC} = 0 \quad (\text{C.53})$$

$$-V_{CE}^\dagger G_{EC} + (ES_{CC} - H_{CC})G_{CC} - V_{CD}^\dagger G_{DC} = I \quad (\text{C.54})$$

$$(ES_{DD} - H_{DD})G_{DC} - V_{DC}G_{CC} = 0. \quad (\text{C.55})$$

Das equações (C.53) e (C.55) podemos ver claramente que:

$$G_{EC}(E) = g_{EE}^r V_{EC} G_{CC} \quad (\text{C.56})$$

$$G_{DC}(E) = g_{DD}^r V_{DC} G_{CC}, \quad (\text{C.57})$$

onde  $g_E$  e  $g_D$  são as funções dos termos que representam o eletrodo:

$$\begin{aligned} g_{EE}^r(E) &= (ES_{EE} - H_{EE})^{-1} \\ g_{DD}^r(E) &= (ES_{DD} - H_{DD})^{-1}. \end{aligned} \quad (\text{C.58})$$

Substituindo a equação (C.57) em (C.54) temos que:

$$-V_{CE}^\dagger g_{EE}^r V_{EC} G_{CC} + (ES_{CC} - H_{CC}) G_{CC} - V_{CD}^\dagger g_{DD}^r V_{DC} G_{CC} = I, \quad (\text{C.59})$$

e concluímos que:

$$G_{CC}^r(E) = (ES_{CC} - H_{CC} - \Sigma_{CEC}^r(E) - \Sigma_{CDC}^r(E))^{-1}, \quad (\text{C.60})$$

onde  $\Sigma$  são auto-energias. Estas funções representam a perturbação que os eletrodos exercem sobre a região central. Sua forma é:

$$\begin{aligned} \Sigma_{CEC}^r(E) &= V_{CE}^\dagger g_{EE}^r(E) V_{EC} \\ \Sigma_{CDC}^r(E) &= V_{CD}^\dagger g_{DD}^r(E) V_{DC}, \end{aligned} \quad (\text{C.61})$$

onde usamos a notação  $CEC$  e  $CDC$  para lembrar que há uma interação com os eletrodos e que a dimensão do bloco de matriz é a mesma de  $H_{CC}$  e  $S_{CC}$ . Esta dedução está em acordo com os resultados de outros trabalhos [107].

A função  $G^r$  foi determinada, agora passaremos ao cálculo da auto-energia  $\Sigma^<$ , necessária também para o cálculo da densidade. Esta função, pode apresentar relações semelhantes as de  $\Sigma^r$  mostradas na equação (C.61) e definimos que:

$$\Sigma_{CEC/CDC}^<(E) = V_{CE/CD}^\dagger g_{EE/DD}^<(E) V_{EC/DC}. \quad (\text{C.62})$$

A função  $\Sigma^<$  pode ser determinada se encontrarmos  $g^<$ . Uma forma de fazer isso, é usar o teorema da dissipação da flutuação [47]. Este teorema permite descrever a resposta linear de um sistema fora do equilíbrio através das flutuações num sistema no equilíbrio. Com este teorema, temos:

$$g_{EE/DD}^<(E) = i f_{E/D}^{FD}(E) A_{EE/DD}(E), \quad (\text{C.63})$$

onde  $A_{EE/DD}(E)$  é chamada de função espectral (eletrodos esquerdo e direito, respectivamente) e  $f_{E/D}^{FD}(E)$  é a estatística de Fermi-Dirac. Note que usamos novamente a notação  $EE$  e  $DD$ , que representa um bloco de matriz com os elementos pertencentes as regiões



esquerda e direita. Em  $f^{FD}$ , temos apenas um índice, porque não é uma matriz. Usualmente, a função espectral é definida como:

$$A_{EE/DD}(E) = i \left( g_{EE/DD}^r(E) - g_{EE/DD}^a(E) \right). \quad (\text{C.64})$$

Escrito desta forma, podemos definir  $\Sigma^<$  em função de  $\Sigma^r$  e  $\Sigma^a$ :

$$\begin{aligned} \Sigma_{CEC/CDC}^<(E) &= (-1) f_{E/D}^{FD}(E) V_{CE/CD}^\dagger \left( g_{EE/DD}^r(E) - g_{EE/DD}^a(E) \right) V_{EC/DC} \\ &= (-1) f_{E/D}^{FD}(E) \left( \Sigma_{CEC/CDC}^r(E) - \Sigma_{CEC/CDC}^a(E) \right). \end{aligned} \quad (\text{C.65})$$

Definindo,

$$\Gamma_{CEC/CDC}(E) = i \left( \Sigma_{CEC/CDC}^r(E) - \Sigma_{CEC/CDC}^a(E) \right). \quad (\text{C.66})$$

temos:

$$\Sigma_{CEC/CDC}^<(E) = i f_{E/D}^{FD}(E) \Gamma_{CEC/CDC}(E). \quad (\text{C.67})$$

Novamente, o subíndice  $CEC/CDC$  mostra que o bloco de matriz tem a dimensão da região central e lembra ainda que houve o produto com um bloco de matriz com as dimensões dos eletrodos.

A auto-energia  $\Sigma^<$ , que é a resposta do sistema a interação com os eletrodos, deve apresentar uma forma:

$$\Sigma_{CC}^<(E) = \Sigma_{CEC}^<(E) + \Sigma_{CDC}^<(E), \quad (\text{C.68})$$

e juntamente com a equação (C.67), permite escrever:

$$\Sigma_{CC}^<(E) = i \left( f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E) \right). \quad (\text{C.69})$$

Agora, temos todos os elementos necessários para o cálculo de  $G^<$ . Substituindo a equação (C.69) na equação (3.3), temos:

$$G_{CC}^<(E) = i G_{CC}^r \left( f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E) \right) G_{CC}^a. \quad (\text{C.70})$$

Lembrando que a forma da função de Fermi-Dirac é:

$$f_{E/D}^{FD}(E) = f^{FD}(E - \mu_{E/D}) = \frac{1}{e^{(E - \mu_{E/D})/KT} + 1}, \quad (\text{C.71})$$

onde  $\mu_{E,D}$  o potencial químico e normalmente é o chamado nível de Fermi. Note que deixamos um índice para fazer referência aos eletrodos.

Observe que a equação (C.70) está determinada, pois mostramos como obter  $G^r$  e  $\Gamma_{CEC/CDC}$ . Nos cálculos de transporte, a função  $G^a$  é igual a transposta conjugada de  $G^r$ .

## C.6 O cálculo do comutador $[\hat{\rho}_E(t), \hat{H}]$

Quando um operador tem dependência temporal, isso significa:

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}} \hat{A} e^{-\frac{iHt}{\hbar}}. \quad (\text{C.72})$$

No caso do comutador, é possível escrever:

$$[\hat{\rho}_E(t), \hat{H}] = [\hat{\rho}_E, \hat{H}](t), \quad (\text{C.73})$$

pois  $\hat{H}$  e  $e^{\frac{iHt}{\hbar}}$  comutam. Logo, agora precisamos apenas calcular o comutador sem a dependência temporal. A densidade e o Hamiltoniano são:

$$\hat{\rho}_E(t) = \sum_{ij \in E} (S_{EE}^{-1})_{ij} \hat{c}_{Ei}^\dagger(t) \hat{c}_{Ej}(t), \quad \hat{H} = \sum_{ij} \bar{H}_{ij} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j. \quad (\text{C.74})$$

A barra usada sobre o  $H$  é devido a simetrização para bases ortogonais, veja a discussão do apêndice C.4. Substituindo no comutador da equação (C.73):

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}] = \sum_{ij \in E} \sum_{\alpha\beta} (S_{EE}^{-1})_{ij} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{Ei}^\dagger \hat{c}_{Ej} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta - \quad (\text{C.75})$$

$$\sum_{ij \in E} \sum_{\alpha\beta} (S_{EE}^{-1})_{ij} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta \hat{c}_{Ei}^\dagger \hat{c}_{Ej}. \quad (\text{C.76})$$

Podemos trabalhar os termos da equação (C.75) usando as relações de comutação:

$$\begin{aligned} [\hat{c}_i, \hat{c}_j] &= 0 \\ [\hat{c}_i^\dagger, \hat{c}_j^\dagger] &= 0 \\ [\hat{c}_i, \hat{c}_j^\dagger] &= S_{ij}, \end{aligned} \quad (\text{C.77})$$

onde  $S_{ij}$  é um elemento da matriz da equação (3.35). Substituindo na equação (C.75), temos:

$$\begin{aligned} [\hat{\rho}_E, \hat{H}] &= \sum_{ij \in E} \sum_{\alpha\beta} (S_{EE}^{-1})_{ij} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{Ei}^\dagger (S_{\alpha j} + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{Ej}) \hat{c}_\beta - \\ &\quad \sum_{ij \in E} \sum_{\alpha\beta} (S_{EE}^{-1})_{ij} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger (S_{\beta i} + \hat{c}_{Ei}^\dagger \hat{c}_\beta) \hat{c}_{Ej}. \end{aligned} \quad (\text{C.78})$$

Observe que os termos com quatro operadores (2 de criação e 2 de aniquilação), são iguais e estão sob uma subtração. Logo, se cancelam:

$$\begin{aligned} [\hat{\rho}_E, \hat{H}] &= \sum_{ij \in E} \sum_{\alpha\beta} (S_{EE}^{-1})_{ij} S_{\alpha j} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{Ei}^\dagger \hat{c}_\beta - \\ &\quad \sum_{ij \in E} \sum_{\alpha\beta} (S_{EE}^{-1})_{ij} S_{\beta i} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{Ej}. \end{aligned} \quad (\text{C.79})$$

A matriz de *overlap* é simétrica ( $S_{ij}=S_{ji}$ ) permitindo:

$$\sum_{j \in E} (S_{EE}^{-1})_{ij} S_{j\alpha} = \delta_{i\alpha} \quad (\text{C.80})$$

$$\sum_{i \in E} S_{\beta i} (S_{EE}^{-1})_{ij} = \delta_{\beta j}. \quad (\text{C.81})$$

Substituindo as equações (C.80) e (C.81) na equação (C.79):

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}] = \sum_{i \in E} \sum_{\alpha \beta} \delta_{i\alpha} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{Ei}^\dagger \hat{c}_\beta - \sum_{j \in E} \sum_{\alpha \beta} \delta_{\beta j} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{Ej}. \quad (\text{C.82})$$

Eliminando as  $\delta$ :

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}] = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{E\alpha}^\dagger \hat{c}_\beta - \sum_{\beta \in E} \sum_{\alpha} \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_{E\beta}. \quad (\text{C.83})$$

Fazendo uma mudança nos índices mudos:

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}] = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta} \left( \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{E\alpha}^\dagger \hat{c}_\beta - \bar{H}_{\beta\alpha} \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_{E\alpha} \right). \quad (\text{C.84})$$

Como o Hamiltoniano tem a forma mostrada na equação (3.34), podemos dividir a equação (C.84) segundo estas regiões:

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}] = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in E} \left( \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{E\alpha}^\dagger \hat{c}_{E\beta} - \bar{H}_{\beta\alpha} \hat{c}_{E\beta}^\dagger \hat{c}_{E\alpha} \right) + \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \left( V_{\alpha\beta} \hat{c}_{E\alpha}^\dagger \hat{c}_{C\beta} - V_{\beta\alpha} \hat{c}_{C\beta}^\dagger \hat{c}_{E\alpha} \right) + \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in D} \left( \bar{H}_{\alpha\beta} \hat{c}_{E\alpha}^\dagger \hat{c}_{D\beta} - \bar{H}_{\beta\alpha} \hat{c}_{D\beta}^\dagger \hat{c}_{E\alpha} \right). \quad (\text{C.85})$$

Observando a matriz na equação (3.34), vemos que os termos  $\bar{H}_{\alpha\beta}$  e  $\bar{H}_{\beta\alpha}$  são nulos quando estamos na região direita. Os termos  $\bar{H}_{\alpha\beta}$  e  $\bar{H}_{\beta\alpha}$  possuem o mesmo valor na região esquerda, por isso o primeiro termo do lado direito da equação (C.85) se anula. Desta forma, temos:

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}] = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \left( V_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta - \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha V_{\beta\alpha} \right), \quad (\text{C.86})$$

onde omitimos os índices  $C$  e  $E$ , respectivos as regiões central e esquerda. Incluindo o tempo, temos:

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}](t) = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} e^{\frac{iHt}{\hbar}} \left( V_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta - \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha V_{\beta\alpha} \right) e^{-\frac{iHt}{\hbar}}, \quad (\text{C.87})$$

o que permite escrever:

$$[\hat{\rho}_E, \hat{H}](t) = \sum_{\alpha \in E} \sum_{\beta \in C} \left( V_{\alpha\beta} \hat{c}_\alpha^\dagger(t) \hat{c}_\beta(t) - \hat{c}_\beta^\dagger(t) \hat{c}_\alpha(t) V_{\beta\alpha} \right), \quad (\text{C.88})$$

## C.7 Cálculo de $G^r \Gamma G^a$ no equilíbrio

A função  $G^<$  foi determinada como:

$$G_{CC}^<(E) = iG_{CC}^r(E) \left( f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E) \right) G_{CC}^a(E). \quad (\text{C.89})$$

No equilíbrio,  $f_E^{FD} = f_D^{FD}$ , permitindo fazer:

$$\begin{aligned} iG_{CC}^r(E) \left( f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_E^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E) \right) G_{CC}^a(E) &= \\ f_E^{FD}(E) G_{CC}^r(E) \left( \Gamma_{CEC}(E) + \Gamma_{CDC}(E) \right) G_{CC}^a(E) &= \\ i f_E^{FD}(E) G_{CC}^r(E) \left( \Sigma_{CEC}^r(E) + \Sigma_{CDC}^r(E) - \Sigma_{CEC}^a(E) - \Sigma_{CDC}^a(E) \right) G_{CC}^a(E). & \end{aligned} \quad (\text{C.90})$$

Lembrando que a função  $G^r$  é calculada com:

$$G_{CC}^r(E) = (ES_{CC} - H_{CC} - \Sigma_{CEC}^r(E) - \Sigma_{CDC}^r(E))^{-1}. \quad (\text{C.91})$$

Ajustando, temos:

$$\Sigma_{CEC}^r(E) + \Sigma_{CDC}^r(E) = - (G_{CC}^r(E))^{-1} - (ES_{CC} - H_{CC}). \quad (\text{C.92})$$

Analogamente, podemos calcular  $G^a$  quando há inversão temporal ( $G^a = (G^r)^\dagger$ ):

$$\Sigma_{CEC}^a(E) + \Sigma_{CDC}^a(E) = - (G_{CC}^a(E))^{-1} - (ES_{CC} - H_{CC}). \quad (\text{C.93})$$

Substituindo as equações (C.92) e (C.93) na equação (C.90), temos:

$$\begin{aligned} -i f_E^{FD}(E) G_{CC}^r(E) \left( (G_{CC}^r(E))^{-1} - (G_{CC}^a(E))^{-1} \right) G_{CC}^a(E) &= \\ -i f_E^{FD}(E) \left( G_{CC}^a(E) - G_{CC}^r(E) \right) &= \\ -i f_E^{FD}(E) \left( (G_{CC}^r(E))^\dagger - G_{CC}^r(E) \right) &= \\ -2i f_E^{FD}(E) \text{Im}[G_{CC}^r(E)], & \end{aligned} \quad (\text{C.94})$$

onde consideramos que as matrizes são simétricas. Desta forma, a equação (C.89) torna-se:

$$G_{CC}^<(E) = -2i f_E^{FD}(E) \text{Im}[G_{CC}^r(E)]. \quad (\text{C.95})$$

## C.8 Cálculo do termo $\Delta^{E/D}$ da densidade fora do equilíbrio

Como vimos anteriormente,  $G^<$  é:

$$G_{CC}^<(E) = iG_{CC}^r(E) (f_E^{FD}(E)\Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E)\Gamma_{CDC}(E)) G_{CC}^a(E). \quad (C.96)$$

Quando estamos trabalhando na situação de equilíbrio, a equação (C.96) toma uma forma mais simples. Logo, do ponto de vista de esforço computacional, é desejável ter uma equação semelhante a encontrada no caso do equilíbrio. Vamos somar e subtrair termos na equação (C.96):

$$\begin{aligned} G_{CC}^<(E) &= iG_{CC}^r(E) (f_E^{FD}(E)\Gamma_{CEC}(E) + f_E^{FD}(E)\Gamma_{CDC}(E)) G_{CC}^a(E) + \\ & \quad iG_{CC}^r(E) (-f_E^{FD}(E)\Gamma_{CDC}(E) + f_D^{FD}(E)\Gamma_{CDC}(E)) G_{CC}^a(E). \end{aligned} \quad (C.97)$$

O primeiro termo o lado direito da igualdade, é a situação de equilíbrio que calculamos no apêndice C.7 e corresponde a equação (C.95). Este termo é calculado até o valor de  $E = \mu_E$  (dentro da estatística de Fermi-Dirac). O segundo não pode ser simplificada e deve-se calcular nos valores de energia  $E$  entre  $\mu_E$  e  $\mu_D$ . Lembrar que  $f^{FD}$  é dado pela equação (3.20).

Dessa forma, podemos reescrever a equação (C.97) como:

$$\begin{aligned} G_{CC}^<(E) &= -2if_E^{FD}(E)Im[G_{CC}^r(E)] + \\ & \quad iG_{CC}^r(E)\Gamma_{CDC}(E)G_{CC}^a(E) (f_D^{FD}(E) - f_E^{FD}(E)). \end{aligned} \quad (C.98)$$

A densidade pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \hat{N} &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f^{FD}(E - \mu) Im[G^r(E)]_{ij} dE + \\ & \quad -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{CC}^r(E)\Gamma_{CDC}(E)G_{CC}^a(E) (f_D^{FD}(E) - f_E^{FD}(E)) dE. \end{aligned} \quad (C.99)$$

Renomeando alguns termos como:

$$D_E = -2i \int_{-\infty}^{+\infty} f_E^{FD}(E) Im[G_{CC}^r(E)] dE + \quad (C.100)$$

$$\Delta_D = i \int_{-\infty}^{+\infty} G_{CC}^r(E)\Gamma_{CDC}(E)G_{CC}^a(E) dE (f_D^{FD}(E) - f_E^{FD}(E)) dE, \quad (C.101)$$

obtemos a forma final para o cálculo da densidade fora do equilíbrio:

$$\hat{N} = D_E + \Delta_D. \quad (C.102)$$

Observe que em  $\Delta$  usamos um subíndice  $D$ , Isto deve-se ao  $\Gamma$  que é calculado pela função de Green do eletrodo direito.

Analogamente, podemos somar e subtrair o termo:

$$f_D^{FD}(E)\Gamma_{CEC}(E), \quad (\text{C.103})$$

na equação (C.96). Trabalhando a equação resultante da mesma forma que fizemos anteriormente, obtemos:

$$\hat{N} = D_D + \Delta_E, \quad (\text{C.104})$$

onde

$$D_D = -2i \int_{-\infty}^{+\infty} f_D^{FD}(E) \text{Im}[G_{CC}^r(E)] dE + \quad (\text{C.105})$$

$$\Delta_E = i \int_{-\infty}^{+\infty} G_{CC}^r(E) \Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^a(E) dE (f_E^{FD}(E) - f_D^{FD}(E)) dE, \quad (\text{C.106})$$

A conclusão é que temos duas formas equivalentes de calcular a densidade de não equilíbrio, seja pela equação (C.102) ou pela equação (C.104).

## C.9 Cálculo de função de Green por equação inhomogênea

A função de Green pode ser calculada por uma equação inhomogênea:

$$[-\partial_{\tau_x} - H(x)]G(x, y) = \delta(x - y), \quad (\text{C.107})$$

onde  $x$  e  $y$  combinam variáveis espaciais e temporais:  $x = (\vec{r}_x, \tau_x)$ . O  $\tau_x$  é a parte temporal de  $x$ . O Hamiltoniano tem a forma de elétrons não interagentes sob a ação de um potencial perturbativo.

$$H(x) = H_0(x) + V(x). \quad (\text{C.108})$$

O termo  $V(x)$  é o mesmo do capítulo 3 e descreve como os eletrodos estão acoplados a região central. Na ausência deste termo, isto é, quando os eletrodos e a região de espalhamento não estão ligados, a equação que descreve o sistema é:

$$[-\partial_{\tau_x} - H_0(x)]G^0(x, y) = \delta(x - y). \quad (\text{C.109})$$

Observando as equações (C.107) e (C.109), notamos:

$$A = [-\partial_{\tau_x} - H(x)]G(x, y) = [-\partial_{\tau_x} - H(x) + V(x)]G^0(x, y), \quad (\text{C.110})$$

onde  $A$  é usado só para rotular o cálculo da dedução que vamos fazer. Vamos trabalhar a equação um pouco mais:

$$\begin{aligned} A &= [-\partial_{\tau_x} - H(x)]G^0(x, y) + V(x)G^0(x, y) \\ &[-\partial_{\tau_x} - H(x)]G^0(x, y) + \int dx' \delta(x - x')V(x')G^0(x', y). \end{aligned} \quad (\text{C.111})$$

Multiplicando toda a equação (C.111) por  $[-\partial_{\tau_x} - H(x)]^{-1}$ , temos:

$$G(x, y) = G^0(x, y) + \int dx' G(x, x')V(x')G^0(x', y). \quad (\text{C.112})$$

Esta é uma equação de Dyson e fornece a função de Green do sistema descrito pelo Hamiltoniano  $H(x)$ . Podemos aplicar a regra de Langreth:

$$C(t_1, t'_1) = \int d\tau A(t_1, \tau)B(\tau, t'_1) \quad (\text{C.113})$$

$$C^<(t_1, t'_1) = \int dt (A^r(t_1, t)B^<(t, t'_1) + A^<(t_1, t)B^a(t, t'_1)), \quad (\text{C.114})$$

na integral do lado direito da equação (C.112):

$$G^<(x, y) = G^{0,<}(x, y) + \int dx' G^r(x, x')V(\vec{r}_{x'})G^{0,<}(x', y) + \quad (\text{C.115})$$

$$\int dx' G^<(x, x')V(\vec{r}_{x'})G^{0,a}(x', y), \quad (\text{C.116})$$

onde desconsideramos a dependência temporal de  $V(x')$ . Isso é razoável para o sistemas quânticos em estudo com a DFT.

A transformada de Fourier fornece(via teorema da convolução):

$$\begin{aligned} G^<(\vec{r}_x - \vec{r}_y, E) &= G^{0,<}(\vec{r}_x - \vec{r}_y, E) + \\ &\int d^3r_{x'} G^r(\vec{r}_x - \vec{r}_{x'}, E)V(\vec{r}_{x'})G^{0,<}(\vec{r}_{x'} - \vec{r}_y, E) + \\ &\int d^3r_{x'} G^<(\vec{r}_x - \vec{r}_{x'}, E)V(\vec{r}_{x'})G^{0,a}(\vec{r}_{x'} - \vec{r}_y, E). \end{aligned} \quad (\text{C.117})$$

Como lembrete, informamos como a transformada é feita:

$$G(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int dx e^{ix(t-t')} G(x), \quad (\text{C.118})$$

$$\delta(t - t') = \frac{1}{2\pi} \int dx e^{ix(t-t')}. \quad (\text{C.119})$$

O uso dos orbitais de base da DFT permite escrever a função de Green como:

$$G(\vec{r}_x - \vec{r}_y, E) = \sum_{ij} \phi_i(\vec{r}_x) G_{ij}(E) \phi_j^*(\vec{r}_y), \quad (\text{C.120})$$

onde  $\phi_i(\vec{r})$  é o orbital atômico. Substituindo na equação (C.117), podemos retirar a dependência espacial:

$$G_{ij}^<(E) = G_{ij}^{0,<}(E) + \sum_{mn} (G_{im}^r(E) V_{mn} G_{nj}^{0,<}(E) + G_{im}^<(E) V_{mn} G_{nj}^{0,a}(E)), \quad (\text{C.121})$$

onde consideramos:

$$V_{mn} = \int d^3r_{x'} \phi_n(\vec{r}_{x'}) V(\vec{r}_{x'}) \phi_m^*(\vec{r}_{x'}). \quad (\text{C.122})$$

A forma da equação (C.121) nos mostra que trata-se de um produto de matrizes, logo:

$$G(E) = G^0(E) + G^r(E) V G^{0,<}(E) + G^<(E) V G^{0,a}(E). \quad (\text{C.123})$$

Analogamente, é possível obter uma equação semelhante:

$$G^<(E) = G^{0,<}(E) + G^{0,r}(E) V G^<(E) + G^{0,<}(E) V G^a(E). \quad (\text{C.124})$$

Com estas equações, podemos calcular os termos cruzados da função de Green, isto é,  $G_{EC}$  e  $G_{CE}$ . Estes termos são importantes para o cálculo da corrente. A matriz do potencial  $V$  tem a forma:

$$V = \begin{pmatrix} 0 & V_{EC} & 0 \\ V_{CE} & 0 & V_{CD} \\ 0 & V_{DC} & 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{C.125})$$

onde E, C e D são índices que referem-se as regiões esquerda, central e direita, respectivamente. A matriz do potencial escrita desta forma, permite separar os elementos matriciais da equação (C.123) em blocos:

$$G_{EC}^<(E) = G_{EE}^r(E) V_{EC} G_{CC}^{0,<}(E) + G_{EE}^<(E) V_{EC} G_{CC}^{0,a}(E) \quad (\text{C.126})$$

$$G_{CE}^<(E) = G_{CC}^r(E) V_{CE} G_{EE}^{0,<}(E) + G_{CC}^<(E) V_{CE} G_{EE}^{0,a}(E). \quad (\text{C.127})$$

Note que não temos termos  $G_{EC}^0(E)$  e  $G_{CE}^0(E)$ . Os únicos termos não nulos para  $G^0$  são:  $G_{EE}^0$ ,  $G_{CC}^0$  e  $G_{DD}^0$ . Isto ocorre porque não há um termo  $V$  para  $G^0$ . Analogamente, é possível obter:

$$G_{EC}^<(E) = G_{EE}^{0,r}(E) V_{EC} G_{CC}^<(E) + G_{EE}^{0,<}(E) V_{EC} G_{CC}^a(E) \quad (\text{C.128})$$

$$G_{CE}^<(E) = G_{CC}^{0,r}(E) V_{CE} G_{EE}^<(E) + G_{CC}^{0,<}(E) V_{CE} G_{EE}^a(E). \quad (\text{C.129})$$



## C.10 Cálculo do termo $G_{CC}^r \Gamma_{CEC} G_{CC}^a \Gamma_{CDC}$ da corrente eletrônica

A corrente é calculada com:

$$I_E = \frac{1}{2\pi} \int Tr [V_{EC} G_{CE}^<(E) - G_{EC}^<(E) V_{CE}] dE. \quad (C.130)$$

Vamos definir o termo entre colchetes como:

$$A(E) = V_{EC} G_{CE}^<(E) - G_{EC}^<(E) V_{CE}. \quad (C.131)$$

Usando as equações (C.126) e (C.129) em (C.131):

$$\begin{aligned} A(E) = & V_{EC} (G_{CC}^r(E) V_{CE} G_{EE}^{0,<}(E) + G_{CC}^<(E) V_{CE} G_{EE}^{0,a}(E)) - \\ & (G_{EE}^{0,r}(E) V_{EC} G_{CC}^<(E) + G_{EE}^{0,<}(E) V_{EC} G_{CC}^a(E)) V_{CE}. \end{aligned} \quad (C.132)$$

Como  $A(E)$  esta dentro de um traço, podemos alterar a ordem do produto das matrizes sem alterar o resultado final:

$$\begin{aligned} A(E) = & (G_{CC}^r(E) V_{CE} G_{EE}^{0,<}(E) + G_{CC}^<(E) V_{CE} G_{EE}^{0,a}(E)) V_{EC} - \\ & V_{CE} (G_{EE}^{0,r}(E) V_{EC} G_{CC}^<(E) + G_{EE}^{0,<}(E) V_{EC} G_{CC}^a(E)). \end{aligned} \quad (C.133)$$

No capítulo 3, definimos a auto-energia  $\Sigma(E)$  e a função  $\Gamma(E)$ , veja as equações (3.14) e (3.18). Usando na equação (C.133):

$$\begin{aligned} A(E) = & (G_{CC}^r(E) \Sigma_{CEC}^<(E) + G_{CC}^<(E) \Sigma_{CEC}^a(E)) - \\ & (\Sigma_{CEC}^r(E) G_{CC}^<(E) + \Sigma_{CEC}^<(E) G_{CC}^a(E)) \\ = & \{\Sigma_{CEC}^a(E) - \Sigma_{CEC}^r(E)\} G_{CC}^<(E) + \\ & \Sigma_{CEC}^<(E) \{G_{CC}^r(E) - G_{CC}^a(E)\} \\ = & i\{\Sigma_{CEC}^r(E) - \Sigma_{CEC}^a(E)\} G_{CC}^<(E) + \\ & \Sigma_{CEC}^<(E) G_{CC}^r(E) \{(G_{CC}^a(E))^{-1} - (G_{CC}^r(E))^{-1}\} G_{CC}^a(E) \\ = & i\Gamma_{CEC} G_{CC}^<(E) + \\ & \Sigma_{CEC}^<(E) G_{CC}^r(E) \{\Sigma_{CEC}^r(E) - \Sigma_{CEC}^a(E)\} G_{CC}^a(E) + \\ & \Sigma_{CEC}^<(E) G_{CC}^r(E) \{\Sigma_{CDC}^r(E) - \Sigma_{CDC}^a(E)\} G_{CC}^a(E), \end{aligned} \quad (C.134)$$

onde consideramos a equação (3.13) como a função  $G^r(E)$ . Usando as equações (C.62) e (C.66), temos:

$$\begin{aligned}
A(E) = & -\Gamma_{CEC} G_{CC}^r (f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) + f_D^{FD}(E) \Gamma_{CDC}(E)) G_{CC}^a + \\
& f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^r(E) \Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^a(E) + \\
& f_E^{FD}(E) \Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^r(E) \Gamma_{CDC} G_{CC}^a(E). \tag{C.135}
\end{aligned}$$

Arrumando os termos:

$$A(E) = (f_E^{FD}(E) - f_E^{FD}(D)) \Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^r(E) \Gamma_{CDC} G_{CC}^a(E).$$

A equação da corrente (C.130) pode finalmente ser escrita como:

$$I_E = \frac{1}{2\pi} \int dE (f_E^{FD}(E) - f_E^{FD}(D)) Tr [\Gamma_{CEC}(E) G_{CC}^r(E) \Gamma_{CDC} G_{CC}^a(E)]. \tag{C.136}$$

## Apêndice D

### Comparação entre as teorias TOM e DFT

Nesta seção, mostramos alguns resultados da comparação entre a teoria do orbital molecular (TOM) e a teoria do funcional da densidade (DFT) usando as moléculas de  $C_{12}H_{14}$  e  $C_{13}H_{15}$ . O DFT foi amplamente discutido nesta tese enquanto que abordamos brevemente o TOM na seção 5.2. As moléculas consideradas nesta seção tem ligações duplas e mostramos os orbitais moleculares do  $C_{12}H_{14}$  na figura D.1. Cada orbital é completamente ocupado com 2 elétrons cada totalizando 12 elétrons, que é o número de orbitais  $P_z$ .

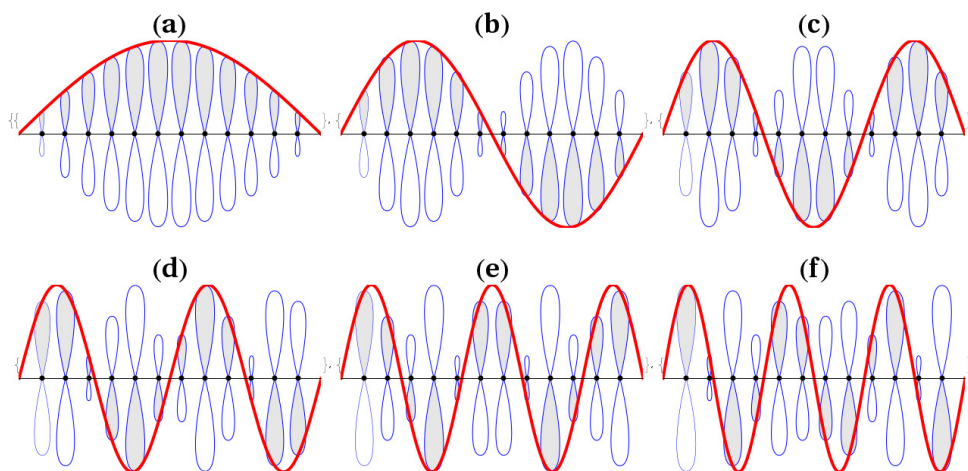


Figura D.1: A teoria do orbital molecular aplicada a uma estrutura com 12 átomos. Quanto maior o número de nós da função seno, maior será a energia do orbital.

Existe uma correspondência entre as duas teorias, e a mostramos na figura D.2. Observe que os resultados do TOM estão em bom acordo com os da DFT.

No caso de uma molécula de  $C_{13}H_{15}$ , os orbitais moleculares são mostrados na figura D.3. Observe que temos um 7 orbitais e temos que distribuir 13 elétrons. Logo, um orbital ficará semipreenchido e esta molécula apresentará um magnetismo. Na figura D.4 fazemos a comparação da DFT com o TOM.

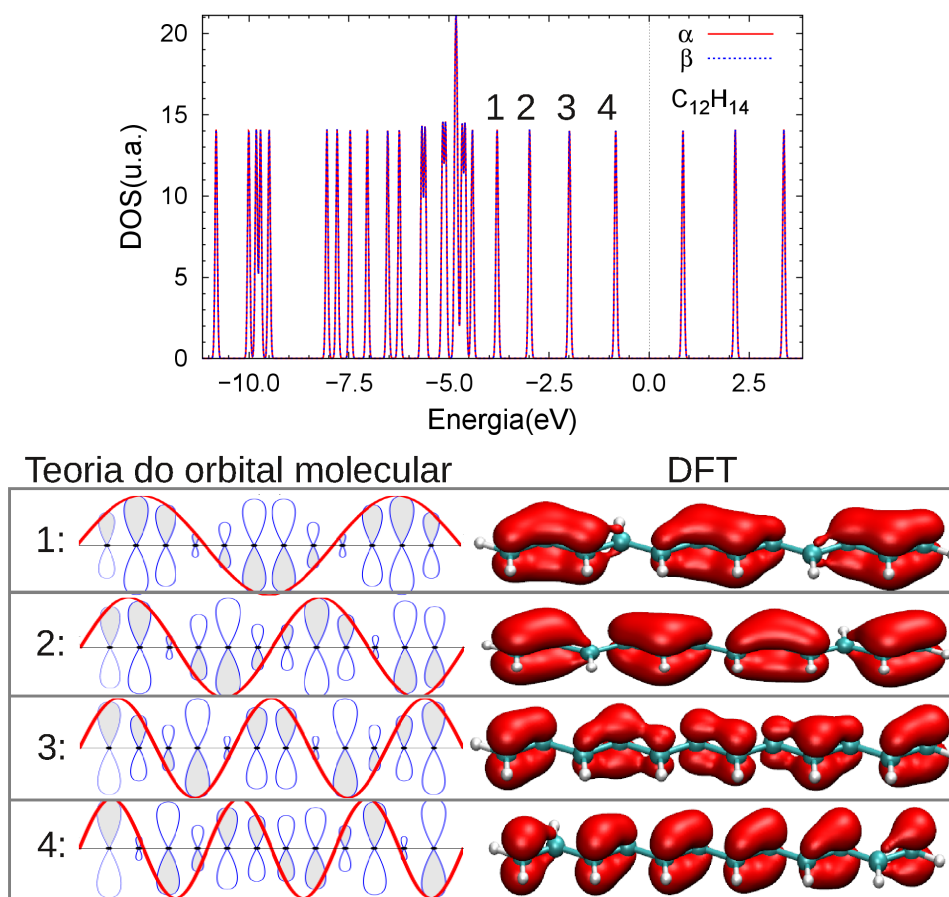


Figura D.2: A DOS calculada com a DFT para a cadeia de  $C_{12}H_{14}$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (todos estão ocupados com 2 elétrons).

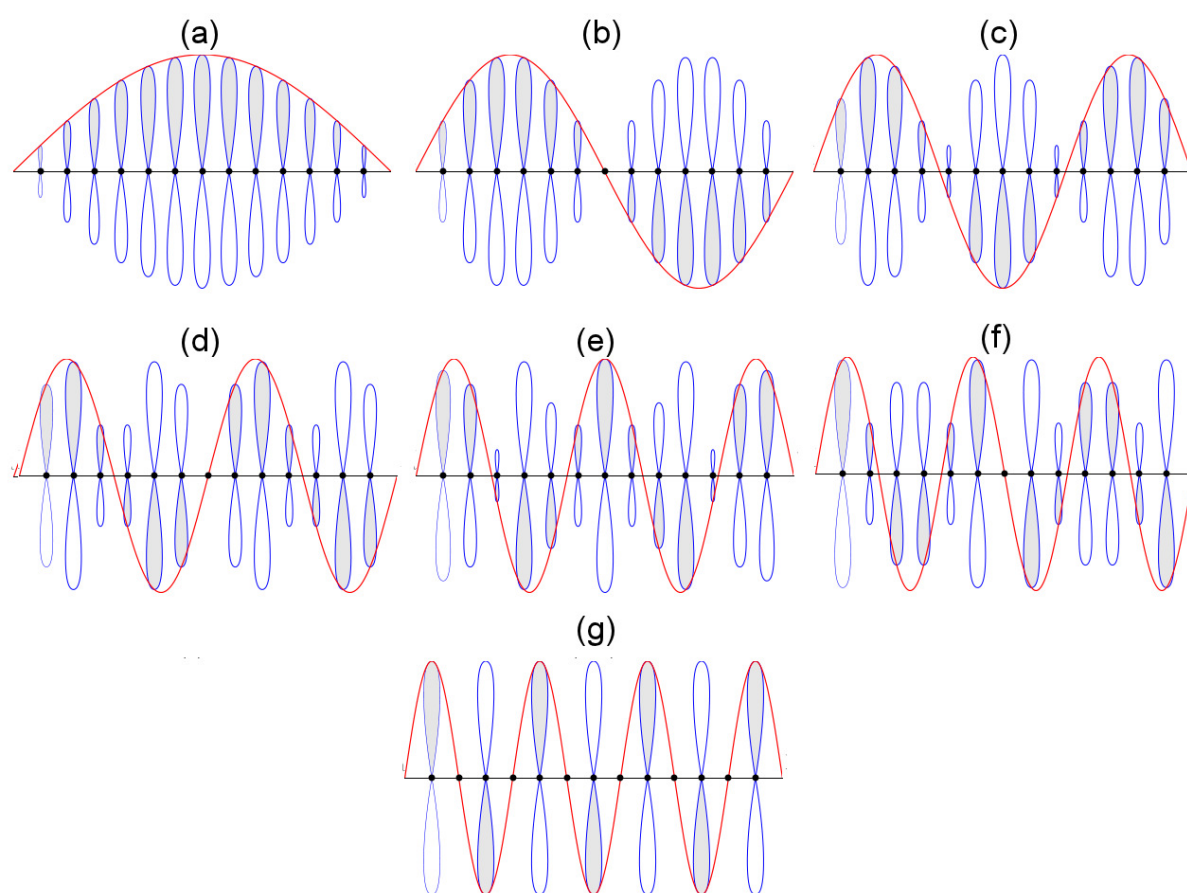


Figura D.3: A teoria do orbital molecular aplicada a uma estrutura com 13 átomos. Quanto maior o número de nós da função seno, maior será a energia do orbital.

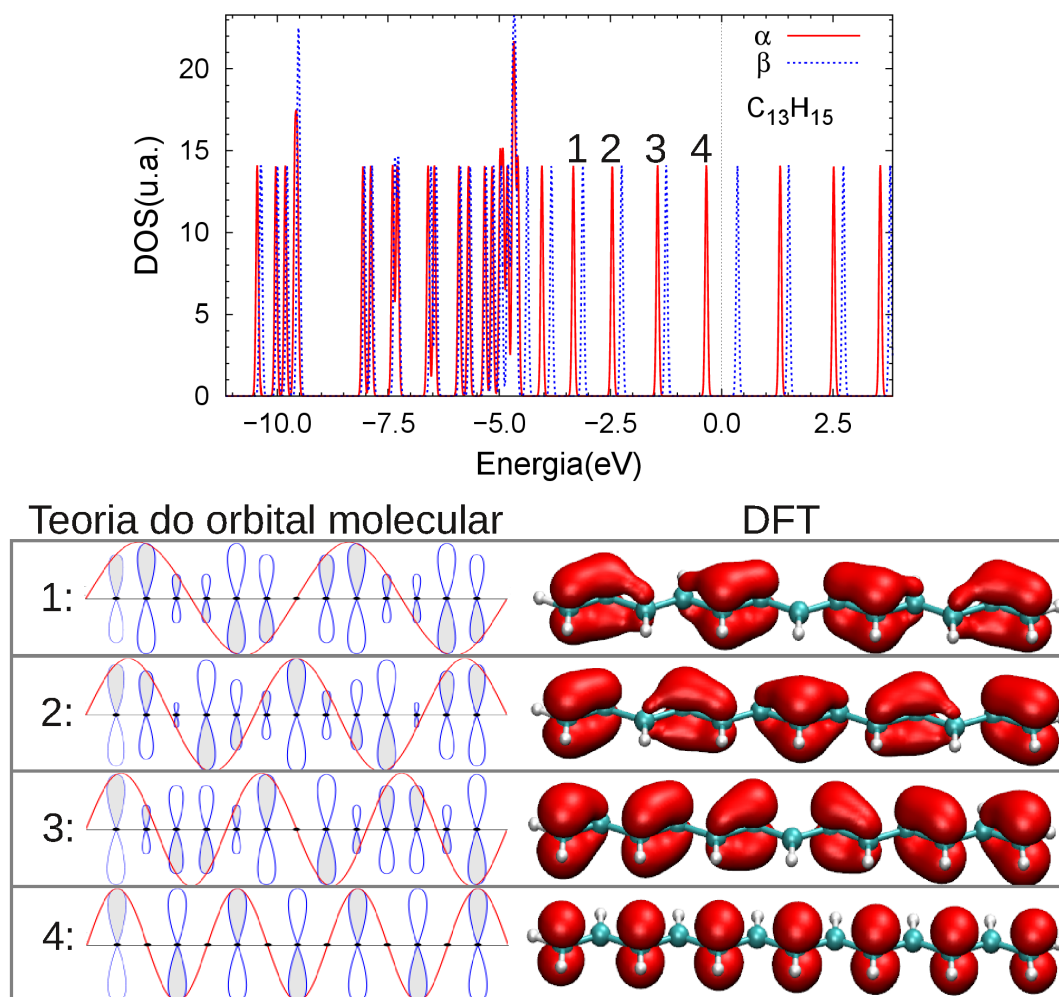


Figura D.4: A DOS calculada com a DFT para a cadeia de  $C_{13}H_{15}$ . Alguns picos foram rotulados de 1 a 4 e mostramos a LDOS relacionados a estes picos. Mostramos também o orbital molecular correspondente a estes picos (quase todos estão preenchidos com 2 elétrons, o orbital relacionado ao pico 4 está semipreenchido).

## Referências Bibliográficas

- [1] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 22, p. 666–669, Oct 2004. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/306/5696/666>>.
- [2] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; KATSNELSON, M. I.; GRIGORIEVA, I. V.; DUBONOS, S. V.; FIRSOV, A. A. Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. *Nature*, v. 438, p. 197–200, Nov 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature04233>>.
- [3] BANHART, F.; KOTAKOSKI, J.; KRASHENINNIKOV, A. V. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, v. 5, n. 1, p. 26–41, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn102598m>>.
- [4] MAKAROVA, T.; PALACIO, F. *Carbon Based Magnetism: An Overview of the Magnetism of Metal Free Carbon-Based Compounds and Materials*. : Elsevier Science, 2006.
- [5] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Half-metallic graphene nanoribbons. *Nature*, v. 444, n. 7117, p. 347– 349, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nature05180>>.
- [6] WEISS, P. S. A conversation with dr. phaedon avouris: Nanoscience leader. *ACS Nano*, v. 4, n. 12, p. 7041–7047, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1032032>>.
- [7] DRESSELHAUS, M. S.; ARAUJO, P. T. Perspectives on the 2010 nobel prize in physics for graphene. *ACS Nano*, v. 4, n. 11, p. 6297–6302, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1029789>>.
- [8] "THE Nobel Prize in Physics 2010". Nobelprize.org, Jul 2010. Disponível em: <[http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2010/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/)>.
- [9] LAHIRI, J.; LIN, Y.; BOZKURT, P.; OLEYNIK, I. I.; BATZILL, M.

- [10] PROCESS INTEGRATION, DEVICES, AND STRUCTURES. ITRS, Feb 2010. Disponível em: <[http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters\\_2009Tables/2009\\_PIDS.pdf](http://www.itrs.net/Links/2009ITRS/2009Chapters_2009Tables/2009_PIDS.pdf)>.
- [11] NETO, A. H. C.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 81, p. 109–162, Jan 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.81.109>>.
- [12] NETO, A.; GUINEA, F.; PERES, N. Impurities in a biased graphene bilayer. *Phys. World*, v. 19, p. 33, Nov 2006. Disponível em: <[http://physics.bu.edu/news\\_items/show/20](http://physics.bu.edu/news_items/show/20)>.
- [13] LIN, Y.-M.; JENKINS, K. A.; VALDES-GARCIA, A.; SMALL, J. P.; FARMER, D. B.; AVOURIS, P. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Letters*, v. 9, n. 1, p. 422–426, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl803316h>>.
- [14] AVOURIS, P. Electronic and photonic properties and devices. *Nano Letters*, v. 10, n. 11, p. 4285–4294, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl102824h>>.
- [15] NI, Z. H.; YU, T.; LU, Y. H.; WANG, Y. Y.; FENG, Y. P.; SHEN, Z. X. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*, v. 2, n. 11, p. 2301–2305, 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn800459e>>.
- [16] HAN, M. Y.; ÖZYILMAZ, B.; ZHANG, Y.; KIM, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 206805, May 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.206805>>.
- [17] XIA, F.; FARMER, D. B.; LIN, Y.-m.; AVOURIS, P. Graphene field-effect transistors with high on/off current ratio and large transport band gap at room temperature. *Nano Letters*, v. 10, n. 2, p. 715–718, 2010. PMID: 20092332. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9039636>>.
- [18] CASTRO, E. V.; NOVOSELOV, K. S.; MOROZOV, S. V.; PERES, N. M. R.; SANTOS, J. M. B. L. dos; NILSSON, J.; GUINEA, F.; GEIM, A. K.; NETO, A. H. C.



- Biased bilayer graphene: Semiconductor with a gap tunable by the electric field effect. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 99, p. 216802, Nov 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.99.216802>>.
- [19] ZHENG, Y.; NI, G.-X.; BAE, S.; CONG, C.-X.; KAHYA, O.; TOH, C.-T.; KIM, H. R.; IM, D.; YU, T.; AHN, J. H.; HONG, B. H.; ĀZYILMAZ, B. Wafer-scale graphene/ferroelectric hybrid devices for low-voltage electronics. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 93, n. 1, p. 17002, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0295-5075/93/i=1/a=17002>>.
- [20] LI, S.-L.; MIYAZAKI, H.; HIURA, H.; LIU, C.; TSUKAGOSHI, K. Enhanced logic performance with semiconducting bilayer graphene channels. *ACS Nano*, v. 5, n. 1, p. 500–506, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn102346b>>.
- [21] YAN, J.; FUHRER, M. S. Charge transport in dual gated bilayer graphene with corbino geometry. *Nano Letters*, v. 10, n. 11, p. 4521–4525, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl102459t>>.
- [22] SZAFRANEK, B. N.; SCHALL, D.; OTTO, M.; NEUMAIER, D.; KURZ, H. Electrical observation of a tunable band gap in bilayer graphene nanoribbons at room temperature. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 96, n. 11, p. 112103, 2010. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/96/112103/1>>.
- [23] SUTTER, P. Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene. *Nat Mater*, v. 8, n. 3, p. 171–172, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nmat2392>>.
- [24] PLETIKOSI, I.; KRALJ, M.; PERVAN, P.; BRAKO, R.; CORAUX, J.; N'DIAYE, A. T.; BUSSE, C.; MICHELY, T. Dirac cones and minigaps for graphene on ir(111). *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 056808, Feb 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.056808>>.
- [25] GIRIT, C.; MEYER, J. C.; ERNI, R.; ROSSELL, M. D.; KISIELOWSKI, C.; YANG, L.; PARK, C.-H.; CROMMIE, M. F.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G.; ZETTL, A. Graphene at the edge: Stability and dynamics. *Science*, v. 323, n. 5922, p. 1705–1708, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/content/323/5922/1705.abstract>>.

- [26] CHUVILIN, A.; MEYER, J. C.; ALGARA-SILLER, G.; KAISER, U. From graphene constrictions to single carbon chains. *New Journal of Physics*, v. 11, n. 8, p. 083019, 2009. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=8/a=083019>>.
- [27] APPELHANS, D. J.; CARR, L. D.; LUSK, M. T. Embedded ribbons of graphene allotropes: an extended defect perspective. *New Journal of Physics*, v. 12, n. 12, p. 125006, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/12/i=12/a=125006>>.
- [28] JIA, X.; CAMPOS-DELGADO, J.; TERRONES, M.; MEUNIER, V.; DRESSELHAUS, M. S. Graphene edges: a review of their fabrication and characterization. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 86–95, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0NR00600A>>.
- [29] FACCIO, R.; PARDO, H.; DENIS, P. A.; OEIRAS, R. Y.; ARAÚJO-MOREIRA, F. M.; VERISSIMO-ALVES, M.; MOMBRÚ, A. W. Magnetism induced by single carbon vacancies in a three-dimensional graphitic network. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 77, p. 035416, Jan 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.035416>>.
- [30] LEHTINEN, P. O.; FOSTER, A. S.; MA, Y.; KRASHENINNIKOV, A. V.; NIEMINEN, R. M. Irradiation-induced magnetism in graphite: A density functional study. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 187202, Oct 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.187202>>.
- [31] CARLSSON, J. M.; SCHEFFLER, M. Structural, electronic, and chemical properties of nanoporous carbon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 046806, Feb 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.046806>>.
- [32] OEIRAS, R. Y.; ARAÚJO-MOREIRA, F. M.; SILVA, E. Z. da. Defect-mediated half-metal behavior in zigzag graphene nanoribbons. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 073405, Aug 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.073405>>.
- [33] SON, Y.-W.; COHEN, M. L.; LOUIE, S. G. Energy gaps in graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 97, p. 216803, Nov 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.97.216803>>.

- [34] JIN, C.; LAN, H.; PENG, L.; SUENAGA, K.; IIJIMA, S. Deriving carbon atomic chains from graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 205501, May 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.205501>>.
- [35] MATEOS, J. L. Chaotic transport and current reversal in deterministic ratchets. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 258–261, Jan 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.258>>.
- [36] ZANOLLI, Z.; ONIDA, G.; CHARLIER, J.-C. Quantum spin transport in carbon chains. *ACS Nano*, v. 4, n. 9, p. 5174–5180, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn100712q>>.
- [37] SHEN, L.; ZENG, M.; YANG, S.-W.; ZHANG, C.; WANG, X.; FENG, Y. Electron transport properties of atomic carbon nanowires between graphene electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, v. 132, n. 33, p. 11481–11486, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja909531c>>.
- [38] TONGAY, S.; SENGER, R. T.; DAG, S.; CIRACI, S. *ab-initio* electron transport calculations of carbon based string structures. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 93, p. 136404, Sep 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.136404>>.
- [39] CAHANGIROV, S.; TOPSAKAL, M.; CIRACI, S. Long-range interactions in carbon atomic chains. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 82, p. 195444, Nov 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.195444>>.
- [40] LARADE, B.; TAYLOR, J.; MEHREZ, H.; GUO, H. Conductance,  $i - v$  curves, and negative differential resistance of carbon atomic wires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 075420, Jul 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.075420>>.
- [41] RIVELINO, R.; SANTOS, R. B. dos; MOTA, F. de B.; GUEORGUIEV, G. K. Conformational effects on structure, electron states, and raman scattering properties of linear carbon chains terminated by graphene-like pieces. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 39, p. 16367–16372, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp1066154>>.

- [42] HARRISON, W. A. *Solid State Theory*. : Dover, 1970.
- [43] NOVAES, F. D.; SILVA, A. J. R. da; SILVA, E. Z. da; FAZZIO, A. Oxygen clamps in gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 96, p. 016104, Jan 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.016104>>.
- [44] WAGNER, C.; FOURNIER, N.; TAUTZ, F. S.; TEMIROV, R. Measurement of the binding energies of the organic-metal perylene-teracarboxylic-dianhydride/au(111) bonds by molecular manipulation using an atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 109, p. 076102, Aug 2012. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.109.076102>>.
- [45] VENTRA, M. D.; PANTELIDES, S. T.; LANG, N. D. First-principles calculation of transport properties of a molecular device. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 979–982, Jan 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.979>>.
- [46] GARCÍA-SUAREZ, V. M.; LAMBERT, C. J. First-principles scheme for spectral adjustment in nanoscale transport. *New Journal of Physics*, v. 13, n. 5, p. 053026, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/1367-2630/13/i=5/a=053026>>.
- [47] HAUG, H.; JAUHO, A.-P. *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*. : Springer, 2008.
- [48] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, Nov 1964. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- [49] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.
- [50] CAPELLE, K. *A bird's-eye view of density-functional theory*. Cornell University Library, Nov 2006. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/cond-mat/0211443>>.
- [51] PARR, R. G.; WEITAO, Y. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. : Oxford University Press, 1989.

- [52] KLEINMAN, L.; PHILLIPS, J. C. Crystal potential and energy bands of semiconductors. i. self-consistent calculations for diamond. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 116, p. 880–884, Nov 1959. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.116.880>>.
- [53] HERRING, C. A new method for calculating wave functions in crystals. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 57, p. 1169–1177, Jun 1940. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.1169>>.
- [54] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 43, p. 1993–2006, Jan 1991. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>>.
- [55] LEVY, M.; PERDEW, J. P. Hellmann-feynman, virial, and scaling requisites for the exact universal density functionals. shape of the correlation potential and diamagnetic susceptibility for atoms. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 32, p. 2010–2021, Oct 1985. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.32.2010>>.
- [56] PERDEW, J. P.; PARR, R. G.; LEVY, M.; BALDUZ, J. L. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 49, p. 1691–1694, Dec 1982. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.1691>>.
- [57] PERDEW, J. P.; LEVY, M. Physical content of the exact kohn-sham orbital energies: Band gaps and derivative discontinuities. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 51, p. 1884–1887, Nov 1983. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.1884>>.
- [58] SHAM, L. J.; SCHLÜTER, M. Density-functional theory of the energy gap. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 51, p. 1888–1891, Nov 1983. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.51.1888>>.
- [59] MORUZZI, V. L. *Calculated Electronic Properties of Metals*. : Pergamon Pr, 1978.
- [60] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 45, p. 566–569, Aug 1980. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>>.

- [61] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, p. 3865–3868, Oct 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>>.
- [62] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T. A.; JOANNOPOULOS, J. D. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 64, p. 1045–1097, Oct 1992. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.64.1045>>.
- [63] JUNQUERA, J.; PAZ, O.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E. Numerical atomic orbitals for linear-scaling calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 64, p. 235111, Nov 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.64.235111>>.
- [64] IHM, J.; ZUNGER, A.; COHEN, M. L. Momentum-space formalism for the total energy of solids. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 12, n. 21, p. 4409, 1979. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3719/12/i=21/a=009>>.
- [65] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, Sep 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1107/S0567739476001551>>.
- [66] NALEWAJSKI, R. F.; MROZEK, J. Modified valence indices from the two-particle density matrix. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 51, n. 4, p. 187–200, 1994. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.560510403>>.
- [67] NALEWAJSKI, R. F.; MROZEK, J.; MAZUR, G. Quantum chemical valence indices from the one-determinantal difference approach. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 74, n. 6, p. 1121–1130, 1996. Disponível em: <<http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/v96-126>>.
- [68] MAYER, I. Bond order and valence indices: A personal account. *Journal of Computational Chemistry*, v. 28, n. 1, p. 204–221, 2007. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20494>>.
- [69] NALEWAJSKI, R. F.; MROZEK, J.; MICHALAK, A. Two-electron valence indices from the kohn-sham orbitals. *International Journal of Quantum*

- Chemistry*, v. 61, n. 3, p. 589–601, 1997. ISSN 1097-461X. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-461X\(1997\)61:3;589::AID-QUA28;3.0.CO;2-2](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-461X(1997)61:3;589::AID-QUA28;3.0.CO;2-2)>.
- [70] LOWDIN, P.-O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 18, n. 3, p. 365–375, 1950. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/18/365/1>>.
- [71] NALEWAJSKI, R. F.; PARR, R. G. Information theory thermodynamics of molecules and their hirshfeld fragments. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 105, n. 31, p. 7391–7400, 2001. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp004414q>>.
- [72] MAYER, I. On lowdin's method of symmetric orthogonalization\*. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 90, n. 1, p. 63–65, 2002. ISSN 1097-461X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/qua.981>>.
- [73] MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on lcao[single bond]mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/23/1833/1>>.
- [74] REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis@f[<sup>a</sup>]@f[ <sup>)</sup>]. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 83, n. 2, p. 735–746, 1985. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JCP/83/735/1>>.
- [75] WEINHOLD, F.; LANDIS, C. R. *Valency And Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*. : Cambridge University Press, 2005.
- [76] SOLER, J. M.; ARTACHO, E.; GALE, J. D.; GARCÍA, A.; JUNQUERA, J.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D. The siesta method for ab initio order- n materials simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/14/i=11/a=302>>.
- [77] BRANDBYGE, M.; MOZOS, J.-L.; ORDEJÓN, P.; TAYLOR, J.; STOKBRO, K. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 165401, Mar 2002. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.165401>>.

- [78] ZELLER, R.; DEUTZ, J.; DEDERICHS, P. Application of complex energy integration to selfconsistent electronic structure calculations. *Solid State Communications*, v. 44, n. 7, p. 993 – 997, 1982. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109882903209>>.
- [79] RUNGGER, I.; SANVITO, S. Algorithm for the construction of self-energies for electronic transport calculations based on singularity elimination and singular value decomposition. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 78, p. 035407, Jul 2008. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.035407>>.
- [80] NOVAES, F.; SILVA, A. da; FAZZIO, A. Density functional theory method for non-equilibrium charge transport calculations: Transampa. *Braz. J. Phys.*, v. 36, p. 799, 1996. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0927025696000080>>.
- [81] MARTINS, T. B.; MIWA, R. H.; SILVA, A. J. R. da; FAZZIO, A. Electronic and transport properties of boron-doped graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 196803, May 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.196803>>.
- [82] LEE, G.-D.; WANG, C. Z.; YOON, E.; HWANG, N.-M.; HO, K. M. Vacancy defects and the formation of local haeckelite structures in graphene from tight-binding molecular dynamics. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 245411, Dec 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.245411>>.
- [83] CHOI, H. J.; IHM, J.; LOUIE, S. G.; COHEN, M. L. Defects, quasi-bound states, and quantum conductance in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 2917–2920, Mar 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.2917>>.
- [84] PARDO, H.; FACCIO, R.; ARAÚJO-MOREIRA, F.; LIMA, O. de; MOMBRÚ, A. Synthesis and characterization of stable room temperature bulk ferromagnetic graphite. *Carbon*, v. 44, n. 3, p. 565 – 569, 2006. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622305004793>>.
- [85] CERVENKA, J.; KATSNELSON, M. I.; FLIPSE, C. F. J. Room temperature ferromagnetism in graphite driven by two dimensional networks of point defects. *Nat Phys*, v. 5, n. 11, p. 840– 844, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/nphys1399>>.



- [86] UGEDA, M. M.; BRIHUEGA, I.; GUINEA, F.; GOMEZ-RODRIGUEZ, J. M. Missing atom as a source of carbon magnetism. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 104, p. 096804, Mar 2010. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.096804>>.
- [87] CHEN, J.-H.; LI, L.; CULLEN, W. G.; WILLIAMS, E. D.; FUHRER, M. S.
- [88] DUPLOCK, E. J.; SCHEFFLER, M.; LINDAN, P. J. D. Hallmark of perfect graphene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 92, p. 225502, Jun 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.92.225502>>.
- [89] MARTINS, T. B.; SILVA, A. J. R. da; MIWA, R. H.; FAZZIO, A.  $\dot{\text{I}}$ - and  $\ddot{\text{I}}$ -defects at graphene nanoribbon edges: Building spin filters. *Nano Letters*, v. 8, n. 8, p. 2293–2298, 2008. PMID: 18646830. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl800991j>>.
- [90] LANG, N. D.; AVOURIS, P. Oscillatory conductance of carbon-atom wires. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 81, p. 3515–3518, Oct 1998. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.3515>>.
- [91] AMORIM, E. P. M.; SILVA, A. J. R. da; FAZZIO, A.; SILVA, E. Z. da. Short linear atomic chains in copper nanowires. *Nanotechnology*, v. 18, n. 14, p. 145701, 2007. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=14/a=145701>>.
- [92] CRLJEN, Z.; BARANOVIC, G. Unusual conductance of polyynes-based molecular wires. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 98, p. 116801, Mar 2007. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.98.116801>>.
- [93] MORRISON, R.; BOYD, E. *QUÍMICA ORGÂNICA*. : FUNDACAO CALOUSTE GULBENKIAN, 2009.
- [94] FLEMING, I. *Molecular Orbitals and Organic Chemical Reactions: Reference Edition*. : Wiley, 2010.
- [95] HUCKEL, E. Zur quantentheorie der doppelbindung. *Z. Physik*, v. 60, p. 423, 1930.
- [96] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics*. : Wiley, 1978.
- [97] FETTER, A. L.; WALECKA, J. D. *Quantum Theory of Many-Particle Systems*. : Dover Publications, 2003.

- [98] MAHAN, G. D. *Many-Particle Physics*. : Springer, 1990.
- [99] GROSS, E. K. U.; RUNGE, E.; HEINONEN, O. *Many-Particle Theory*. : Bristol, 1991.
- [100] KELDYSH, L. *Sov. Phys. JETP*, v. 20, p. 1018, 1965.
- [101] KADANOFF, L. P.; BAYM, G.; PINES, D. *Quantum Statistical Mechanics*. : Westview Press, 1994.
- [102] RAMMER, J.; SMITH, H. Quantum field-theoretical methods in transport theory of metals. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 58, p. 323–359, Apr 1986. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.58.323>>.
- [103] LANGRETH, D. C. *Linear and Non-Linear Response Theory with Applications*. : Plenum Press, 1976.
- [104] LANGRETH, D. C.; WILKINS, J. W. Theory of spin resonance in dilute magnetic alloys. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 6, p. 3189–3227, Nov 1972. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.6.3189>>.
- [105] OLSEN, J.; GODEFROID, M. R.; JÖNSSON, P.; MALMQVIST, P. A.; FISCHER, C. F. Transition probability calculations for atoms using nonorthogonal orbitals. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 52, p. 4499–4508, Oct 1995. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.52.4499>>.
- [106] THYGESEN, K. S. Electron transport through an interacting region: The case of a nonorthogonal basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 035309, Jan 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.035309>>.
- [107] XUE, Y.; DATTA, S.; RATNER, M. A. First-principles based matrix green's function approach to molecular electronic devices: general formalism. *Chemical Physics*, v. 281, n. 2, p. 151 – 170, 2002. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301010402004469>>.