



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

JAILSON GOMES DA SILVA

**DINÂMICA DE CARGAS EM NANOFITAS DE SILICENO**

Brasília, DF

2022

JAILSON GOMES DA SILVA

**DINÂMICA DE CARGAS EM NANOFITAS DE SILICENO**

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Luciano de Almeida Fonseca

Brasília, DF

2022

JAILSON GOMES DA SILVA

## DINÂMICA DE CARGAS EM NANOFITAS DE SILICENO

Trabalho apresentado como requisito para obtenção do título de Doutor em Física pelo Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Apresentada em 29 de setembro de 2022 e avaliada pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Dr. Antônio Luciano de Almeida  
Fonseca  
(Presidente) UnB – Universidade de Brasília

---

Prof. Dr. Bernhard Georg Enders Neto  
(Membro) FUP – Faculdade UnB Planaltina

---

Prof. Dr. Gesiel Gomes Silva  
(Membro) IFG – Instituto Federal de Goiás

---

Prof. Dr. Davi Lima Azevedo  
(Membro) UnB – Universidade de Brasília

Brasília, DF

2022

Às raízes,  
painho e mainha,  
Epitácio Gomes da Silva (*in memoriam*) e  
Salene Pinheiro Gomes da Silva,  
Pelo amparo e exemplo diário de  
luta e fé na vida.

## AGRADECIMENTOS

Não poderia deixar de agradecer primeiramente, ao professor Antônio Luciano de Almeida Fonseca, por me orientar, pela paciência, e principalmente, por ter proposto a ideia e acreditado na realização deste trabalho.

Aos professor Luiz Antônio Ribeiro e Geraldo Magela do Instituto de Física da Universidade de Brasília por sanarem dúvidas e apoio no desenvolvimento de todo o trabalho;

À minha mãe Solene Pinheiro Gomes da Silva, meus irmãos Jadianny, Syllis, Janderson e Augusta Camille por todo o incentivo e apoio ao longo do curso;

À minha esposa Luara Peixoto e meus filhos, pela compreensão, pelo incentivo diário e por servirem como fonte de força e fé;

Ao Maurício Falleiros, e ao Gesiel Gomes pelas dúvidas sanadas quanto aos programas utilizados para realização deste trabalho;

Finalmente, aos meus colegas de curso, Patrícia e Vilmaria pelo companheirismo, pela partilha de bons lanches e bons momentos.

*“A ciência está escrita neste grande livro colocado sempre diante de nossos olhos – O Universo – mas não podemos lê-lo sem aprender a linguagem e entender os símbolos em termos dos quais está escrito. Este livro está escrito na linguagem matemática.”*

(Galileu Galilei)

## RESUMO

Neste trabalho relatamos os efeitos do acoplamento elétron-fônon na distribuição de densidade de polarons em nanofitas de siliceno por meio do modelo tight-binding estendido com relaxação de rede. Os resultados mostram que a distribuição de carga nas nanofitas de siliceno é análoga à do grafeno e que a localização da carga aumenta quando a intensidade do acoplamento elétron-fônon também aumenta. Mostramos ainda que as nanofitas de siliceno podem ser um material condutor ou semicondutor, dependendo da largura da nanofita. Avaliamos o comportamento cinemático do centro de carga associado ao pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico implementado ao sistema de forma adiabática. Consideramos três valores de acoplamento elétron-fônon a fim de verificarmos o grau de estabilidade da carga ao longo das nanofitas. Deste modo, mostramos que flutuações nos valores das velocidades médias do pólaron ocorrem assim que a velocidade da quase-partícula se aproxima de um valor de saturação. Verificamos que a densidade média de distribuição de carga é fortemente modificada devido à presença de campo elétrico mais intenso. Verificamos ainda que o acoplamento elétron-fônon é um parâmetro fundamental na descrição do transporte de pólaron em nanofitas armchair, uma vez que este altera de forma significativa o tempo em que a carga se dispersa ao longo da rede. Além de contribuir intensamente para o aumento ou redução na velocidade média dos portadores de carga em nanofitas armchair de siliceno, sistema de grande interesse nanocientífico e nanotecnológico.

**Palavras-chaves:** Siliceno. Densidade média de cargas. Polarons. Acoplamento elétron-fônon. Nanofitas armchair de siliceno.

## ABSTRACT

In this work we report the effects of electron-phonon coupling on the density distribution of charges in silicene nanoribbons by the using the extended tight-binding model with lattice relaxation. The results show that the charge distribution on the silicon nanoribbons is analogous to that of graphene and that the charge location increases when the intensity of the electron-phonon coupling also increases. We also show that silicon nanoribbons can be a conductive or semiconducting material, depending on the width of the nanoribbons. We evaluated the kinematic behavior of the charge center associated with the polaron for different electric field strengths implemented in the system in an adiabatic way. We considered three values of electron-phonon coupling in order to verify the degree of charge stability along the length nanoribbons. In this way, we show that fluctuations in the values of the average polaron velocities occur as the quasi-particle velocity approaches a saturation value. We verified that the average density of charge distribution is strongly modified due to the presence of a more intense electric field. We also verified that electron-phonon coupling is a fundamental parameter in the description of polaron transport in armchair silicene nanoribbons, since it significantly alters the time in which the charge disperses along the lattice. In addition to contributing intensely to the increase or reduction in the average speed of charge carriers in armchair silicene nanoribbons, system of the great nanoscientific and nanotechnological interest.

**Key-words:** Silicene. Charge average density. Polaron. Electron-phononn coupling. Armchair silicene nanoribbons.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração da estrutura do silicato $\text{SiO}_4$ com orbitais híbrido do tipo $sp^3$ e ângulo entre as ligação de $109.5^\circ$ . . . . .	17
Figura 2 – Representação esquemática de uma camada única e arbitrária de silício arranjados na forma hexagonal. . . . .	18
Figura 3 – Imagem obtida via STM mostrando as nanofitas de siliceno em substrato de Ag, Padova et al. (2010). . . . .	19
Figura 4 – Modelo correspondente para a estrutura atômica das nanofitas de siliceno obtida por DFT. As bolinhas vermelhas representam os átomos de Si depositados sobre a superfície de Ag (verdes), Kara et al. (2010). . . . .	19
Figura 5 – a) Forma ondulada do siliceno devido à hibridização $sp^3$ . b) Forma plana do grafeno devido à hibridização $sp^2$ . . . . .	19
Figura 6 – Representação de uma célula unitária, cuja a base é constituída por dois átomos de Si denominado A e B. $a$ e $d$ representam o parâmetro de rede e o comprimento de ligação, respectivamente. . . . .	20
Figura 7 – Ilustração da distribuição dos dois núcleos A e B de hidrogênio e os elétrons correspondentes, Nix (2007). . . . .	23
Figura 8 – Diagrama de energias para os orbitais moleculares da molécula $\text{H}_2$ . A auto energia $\epsilon_1^+$ corresponde ao auto estado antiligante, e $\epsilon_1^-$ ao estado ligante. adaptada de Nix (2007). . . . .	26
Figura 9 – Distribuição da energia para os orbitais moleculares de sistemas com $n$ elétrons, Nix (2007). . . . .	27
Figura 10 – Ilustração de uma cadeia não dimerizada para o <i>trans</i> -poliacetileno, adaptada de Su, Schrieffer e Heeger (1980). . . . .	34
Figura 11 – Ilustração de uma cadeia perfeitamente dimerizada para o <i>trans</i> -poliacetileno, onde cada bolinha marrom representa um grupo CH. . . . .	34
Figura 12 – Energia das ligações $\sigma$ entre dois grupos CH em função da coordenada de dimerização. . . . .	35
Figura 13 – Integral hopping para os primeiros vizinhos em função da coordenada de dimerização. Se $u_{n'} - u_n = 0$ temos uma cadeia não dimerizada. Por outro lado, se a cadeia é dimerizada teremos $u_{n'} - u_n = \pm 2u_0$ . Adaptada de Su, Schrieffer e Heeger (1980) . . . . .	36
Figura 14 – Representação da primeira zona de Brillouin para a relação de dispersão em função do vetor de onda numa cadeia <i>trans</i> -poliacetileno dimerizada. . . . .	41
Figura 15 – A largura da banda proibida da curva em azul (estado fundamental) é de 1.3 eV enquanto a largura da banda proibida da curva em vermelho (estado excitado) é de 0.8 eV, conseqüentemente $\Delta E = 0.5$ eV. . . . .	41

Figura 16 – Deslocamento relativo entre sítios vizinhos. . . . .	43
Figura 17 – Densidade de distribuição de carga sobre os $N = 100$ sítios. . . . .	43
Figura 18 – Densidade de distribuição de carga sobre os $N = 100$ sítios para $K = 21$ $eV\text{\AA}^2$ e $\alpha = 5.1 eV/\text{\AA}$ . . . . .	44
Figura 19 – Representação esquemática de uma nanofita armchair de siliceno. $j$ , $k$ , e $l$ são os três primeiros vizinhos do átomo $i$ . $n$ e $m$ definem a largura e comprimento da nanofita, respectivamente. . . . .	46
Figura 20 – Ilustração das ligações $y$ , $y'$ , $z$ e $z'$ que contribuem para a dimerização da ligação $w$ entre os sítios $i$ e $j$ . . . . .	49
Figura 21 – Variação do gap de energia em função da largura das nanofitas com um acoplamento elétron-fônon fixo e igual a $0.5 eV/\text{\AA}$ , e nanofitas de comprimento $m = 60$ , <a href="#">da Silva et al. (2019)</a> . . . . .	50
Figura 22 – Variação do gap de energia em função do acoplamento elétron-fônon para nanofitas $3P = 6$ , $3P + 1 = 7$ e $3P + 2 = 8$ , e comprimento $m = 60$ , <a href="#">da Silva et al. (2019)</a> . . . . .	51
Figura 23 – Densidade média de distribuição de carga em função da constante de acoplamento elétron-fônon em nanofitas $3P + 1 = 4$ , <a href="#">da Silva et al. (2019)</a> . . . . .	53
Figura 24 – Densidade média de distribuição de carga em função da constante de acoplamento elétron-fônon em nanofitas $3P = 6$ , <a href="#">da Silva et al. (2019)</a> . . . . .	53
Figura 25 – Densidade média de distribuição de carga em função da constante de acoplamento elétron-fônon em nanofitas $3P + 2 = 8$ , <a href="#">da Silva et al. (2019)</a> . . . . .	54
Figura 26 – Densidade média de distribuição de carga em nanofitas de largura $n = 4$ em função do comprimento $m = 30, 40, 50, 60$ e $70$ , onde $\alpha = 1.0 eV/\text{\AA}$ , <a href="#">da Silva et al. (2019)</a> . . . . .	55
Figura 27 – Densidade média de distribuição de carga em nanofitas de largura $3P = 6$ em função do comprimento $m = 70, 90, 120, 150$ e $200$ , onde $\alpha = 1.0 eV/\text{\AA}$ . . . . .	55
Figura 28 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de $0.5 mV/\text{\AA}$ e a constante de acoplamento considerada foi $1.0 eV/\text{\AA}$ . . . . .	60
Figura 29 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de $1.0 mV/\text{\AA}$ e a constante de acoplamento considerada foi $1.0 eV/\text{\AA}$ . . . . .	61
Figura 30 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de $1.5 mV/\text{\AA}$ e a constante de acoplamento considerada foi $1.0 eV/\text{\AA}$ . . . . .	61

Figura 31 – Deslocamento aproximado do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.0 eV/Å. . . . .	62
Figura 32 – Velocidade média do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.0 eV/Å. . . . .	63
Figura 33 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.25 eV/Å. . . . .	64
Figura 34 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 1.0 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.25 eV/Å. . . . .	65
Figura 35 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.25 eV/Å. . . . .	66
Figura 36 – Deslocamento aproximado do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.25 eV/Å. . . . .	66
Figura 37 – Velocidade média do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.25 eV/Å. . . . .	67
Figura 38 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å. . . . .	68
Figura 39 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 1.0 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å. . . . .	69
Figura 40 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å. . . . .	69

Figura 41 – Deslocamento aproximado do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å. . . . .	70
Figura 42 – Velocidade média do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento $m = 80$ linhas e largura $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å. . . . .	71

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>15</b>
1.1	O SILÍCIO (Si)	15
1.1.1	<b>O Si e a Indústria de Semicondutores</b>	<b>15</b>
1.2	NANOFITAS DE SILÍCIO – SILICENO	17
1.2.1	<b>Configuração eletrônica do Si</b>	<b>17</b>
1.2.2	<b>Siliceno</b>	<b>17</b>
1.2.2.1	Hibridização $sp^2$ e $sp^3$ do Siliceno	20
<b>2</b>	<b>ORBITAIS MOLECULARES</b>	<b>22</b>
2.1	INTRODUÇÃO À TEORIA DE ORBITAIS MOLECULARES	22
2.1.1	<b>Molécula <math>H_2</math></b>	<b>22</b>
2.1.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer	23
2.1.1.2	Combinação Linear de Orbitais Atômicos – LCAO	25
2.2	SEGUNDA QUANTIZAÇÃO	27
2.2.1	<b>Introdução</b>	<b>27</b>
2.2.2	<b>Operadores Criação e Aniquilação</b>	<b>28</b>
2.2.3	<b>Operador Hamiltoniano em Segunda Quantização</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>MODELO HAMILTONIANO SU-SCHRIEFFER-HEEGER</b>	<b>33</b>
3.1	INTRODUÇÃO	33
3.2	MODELO SSH – POLIACETILENO	33
3.3	RESULTADOS DA SOLUÇÃO ESTÁTICA DO HAMILTONIANO SSH PARA O POLIACETILENO	40
3.3.1	<b>Portadores de Cargas do Tipo Pólaron</b>	<b>40</b>
<b>4</b>	<b>SILICENO – RESULTADOS DA SOLUÇÃO ESTÁTICA</b>	<b>45</b>
4.1	MODELO SSH BIDIMENSIONAL	45
4.2	GAP X LARGURA DAS NANOFITAS	50
4.3	GAP X ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON	51
4.4	DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS EM NANOFITAS ARMCHAIR DE SILICENO	52
<b>5</b>	<b>DINÂMICA DE CARGA EM NANOFITA DE SILICENO</b>	<b>56</b>
5.1	HAMILTONIANO SSH ESTENDIDO	56
5.2	FUNÇÃO DE ONDA ELETRÔNICA: EVOLUÇÃO TEMPORAL	57
5.3	DINÂMICA DA REDE	58

5.4	DINÂMICA DE UM PÓLARON EM NANOFITAS ARMCHAIR DE SILICENO . . . . .	59
5.4.1	Constante de Acoplamento $\alpha = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ . . . . .	60
5.4.2	Constante de Acoplamento $\alpha = 1.25 \text{ eV}/\text{Å}$ . . . . .	64
5.4.3	Constante de Acoplamento $\alpha = 1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ . . . . .	67
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .	72
	REFERÊNCIAS . . . . .	74
	A – ARTIGO PUBLICADO . . . . .	78

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 O SILÍCIO (Si)

O Silício é um elemento químico com o símbolo Si e número atômico 14. É um sólido cristalino duro e quebradiço com um brilho metálico azul-acinzentado. Membro do grupo 14 na tabela periódica juntamente com o carbono (C), germanium (Ge), (Sn), chumbo (Pb), e flevório (FL). Devido à sua alta afinidade química com o oxigênio, foi somente em 1823 que Jöns Jakob Berzelius foi capaz de prepará-lo e caracterizá-lo na forma pura. Seus óxidos formam uma família de ânions conhecidos como silicatos. Além disso o Si é o oitavo elemento mais comum no universo em massa e o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre, muito embora raramente ocorra como elemento puro na crosta terrestre, sendo na maioria dos casos encontrado em várias formas de dióxido de silício (sílica) ou silicatos. Comercialmente, o Si é usado sem ser separado, muitas vezes com muito pouco processamento dos minerais naturais. Tal uso inclui a construção industrial com argilas, areia de sílica e pedra. Os silicatos são usados no cimento Portland para argamassa e estuque, e misturados com areia de sílica e cascalho para fazer concreto para calçadas, fundações e estradas. Eles também são usados em cerâmica branca, como porcelana, e em vidro de soda-cal tradicional à base de silicato e muitos outros vidros especiais. Compostos de silício como carbetos são usados como abrasivos e componentes de cerâmicas de alta resistência. O silício é a base dos polímeros sintéticos amplamente utilizados chamados silicones.

### 1.1.1 O Si e a Indústria de Semicondutores

O silício puro é efetivamente um isolante à temperatura ambiente. No entanto, a dopagem de silício com o fósforo ou arsênio, por exemplo, introduz um elétron extra por dopante e estes podem então ser excitados na banda de condução termicamente ou fotoliticamente, criando um semicondutor. Da mesma forma, a dopagem do Si com um elemento do grupo 13 da tabela periódica, como boro, alumínio ou gálio, resulta na introdução de níveis aceitadores que prendem elétrons que podem ser excitados da banda de valência. Ambos os processos de dopagem do Si possibilita portanto, que sejam criados dispositivos eletrônicos semicondutores.

Desde o final do século XX ao início do século XXI vivemos o que chamamos de a “Era do Silício”, também conhecida como Era Digital ou Era da Informação, devido ao grande impacto que o Si elementar tem na economia mundial moderna. A pequena porção de Si elementar altamente purificado usado em eletrônicos de semicondutores é essencial para os transistores e chips de circuito integrado usados na tecnologia mais moderna,

como smartphones computadores e outros. Em 2019, cerca de 32,4% do segmento de mercado de semicondutores foi para redes e dispositivos de comunicação, e a indústria de semicondutores deverá atingir US\$ 726,73 bilhões até 2027, (KAMAL, 2022). E portanto, sem nenhum exagero, o Si é o “coração” da indústria eletrônica atual, além de que, desde a década de 80, quando os primeiros avanços em nanotecnologia começaram a surgir a partir da invenção do microscópio de varredura por tunelamento e da descobertas dos fulerenos – alótropos de carbono – a nanotecnologia tornou-se de fundamental importância em aplicações industriais e dispositivos médicos como biossensores de diagnóstico e sistemas de entrega de medicamentos e sondas de imagem, indústria de embalagem alimentos, construção de uma nova geração de células solares, células de combustível de hidrogênio e novos sistemas de armazenamento de hidrogênio capazes de fornecer energia limpa, dispositivos eletrônicos como laptops e smartphones cada vez menores com processadores ultra rápidos, entre outros, (BANDA et al., 2019).

Sobretudo, do ponto de vista nanocientífico, ao longo dos últimos anos diversos estudos têm evidenciado que nanofitas de silício possuem propriedades tão marcantes como o grafeno. Por exemplo, Sahin et al. (2009) fazendo uso de cálculos *ab initio* mostraram que estrutura de banda em nanofitas de siliceno é linear próximo ao nível de Fermi, e portanto, tem um cone de Dirac e os portadores de cargas se comportam como Férmions de Dirac numa pequena faixa de energia em torno deste nível. E ainda, relatam que um possível gap supercondutor foi observado através de espectroscopia de varredura, com temperatura crítica de transição condutor-supercondutor na faixa de 30-40 K. Nos trabalhos de Cahangirov et al. (2009) e Voon, Zhu e Schwingenschlögl (2016) é relatado que as nanofitas de siliceno podem ser classificadas como condutoras ou semicondutoras dependendo da largura, e o perfil de decaimento do bandgap em função da largura é similar ao do grafeno. Por fim, uma possível quase-partícula do tipo pólaron em aglomerados de siliceno é reportado por Pablo-Pedro et al. (2018), e pode favorecer o transporte de carga neste tipo de material, propriedade central para aplicações em transistores de efeito de campo, dispositivos termoeletrônicos e spintrônicos.

Por fim, independente de propostas emergentes de que materiais como semicondutores orgânicos, diamantes, grafeno e outros possam substituir o silício como os semicondutores da nova geração, é de grande interesse que qualquer nova propriedade possa ser encontrada neste material “antigo”, uma vez que, facilitaria a integração com a tecnologia já existente, (CHEN; FENG; WU, 2013).

Neste contexto, a produção desta tese baseou-se em quatro premissas, são elas: O Si é um elemento abundante; É ainda a base da indústria dos semicondutores; A possibilidades de formação de pólarons – *nova propriedade* – em nanofitas de Si; E que este estudo possa de alguma forma contribuir com o esclarecimento acerca da distribuição de cargas em nanofitas de silício, material este de enorme interesse tecnológico.

## 1.2 NANOFITAS DE SILÍCIO – SILICENO

Nesta seção, fazemos um breve histórico do ponto de vista teórico e experimental sobre a descoberta das primeiras nanofitas de silício, apresentamos ainda um modelo idealizado para elas e fazemos algumas aproximações que julgamos necessárias para a realização deste trabalho.

### 1.2.1 Configuração eletrônica do Si

Um átomo de silício tem quatorze elétrons no estado fundamental, distribuídos eletronicamente da seguinte forma:  $1s^2$ ,  $2s^2$ ,  $2p^6$ ,  $3s^2$  e  $3p^2$ . Destes, quatro são elétrons de valência, onde dois ocupam o orbital  $3s$  e dois o orbital  $3p$ . Assim como os outros membros de seu grupo, o carbono mais leve e o germânio, estanho e chumbo mais pesados, ele tem o mesmo número de elétrons nos orbitais de valência: portanto, segundo [Greenwood e Earnshaw \(1997\)](#), ele pode completar seu octeto e obter a configuração de gás nobre estável do argônio por meio da formação de orbitais híbridos  $sp^3$ , formando derivados tetraédricos  $SiX_4$ . Na figura 1, ilustramos uma estrutura desses derivados, o silicato  $SiO_4$ , cujo átomo de Si encontra-se hibridizado na forma  $sp^3$ , com 4 átomos de oxigênio.

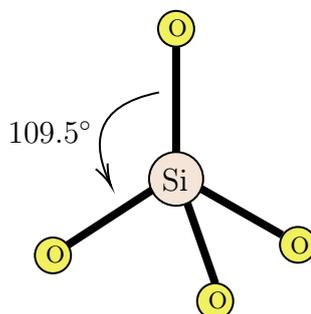


Figura 1 – Ilustração da estrutura do silicato  $SiO_4$  com orbitais híbrido do tipo  $sp^3$  e ângulo entre as ligação de  $109.5^\circ$ .

Assim como o carbono, quando um átomo de Si está ligado a outros quatro átomos, a molécula (ou parte da molécula) terá um formato tetraédrico. Isso ocorre porque os pares de elétrons que formam as ligações se repelem e a forma que maximiza a distância entre eles e minimiza a energia é a do tetraedro. O que sugere que estruturas cristalinas de silício possam apresentar similaridades a estruturas de carbono, embora os compostos de silício sejam inorgânicos.

### 1.2.2 Siliceno

Tendo em vista a já conhecida e teórica estrutura do grafeno – experimentalmente obtido por meio da esfoliação do grafite apenas em 2004 – [Takeda e Shiraishi \(1994\)](#) propuseram teoricamente a partir da Teoria de Densidade Funcional (DFT) uma estrutura

semelhante, mas com átomos de Si, que mais tarde foi denominada “siliceno”. O termo siliceno foi usado por [Guzmán-Verri e Voon \(2007\)](#) e refere-se a uma camada bidimensional única de átomos de silício arranjado numa rede cristalina hexagonal, semelhante a uma folha grafeno, figura 2.

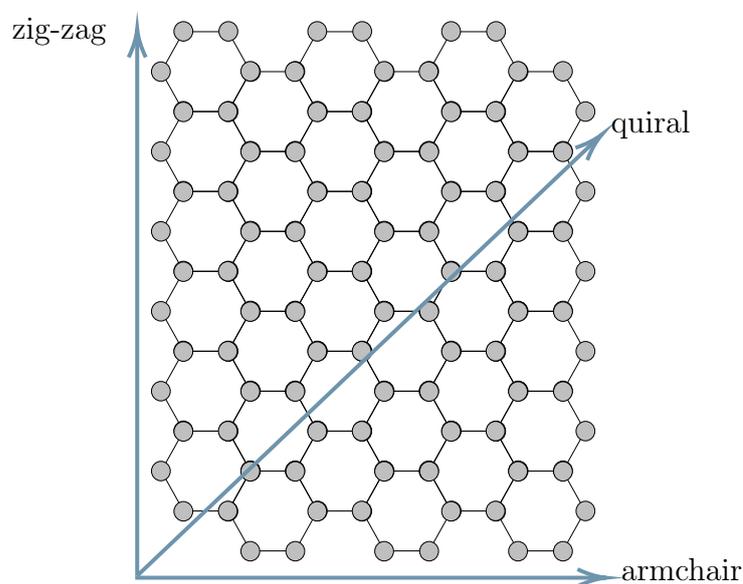


Figura 2 – Representação esquemática de uma camada única e arbitrária de silício arranjados na forma hexagonal.

Assim como as nanofitas de grafeno, podemos classificá-las em três tipos: armchair, zig-zag e quirais. Esta classificação se deve ao fato de que o ângulo entre vetores unitários da rede pode variar de  $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ . Se  $\theta = 30^\circ$ , teremos uma nanofita do tipo armchair, por outro lado se  $\theta = 0^\circ$  teremos nanofitas zig-zag, e demais casos, teremos nanofitas quirais. Neste trabalho em particular, optamos por estudar apenas nanofitas armchair por uma única razão, simplificar o universo de casos passíveis de serem estudados.

Do ponto de vista experimental, somente em 2010 as primeiras obtenções em laboratório de nanofitas de siliceno foram evidenciadas, quando [Padova et al. \(2010\)](#) estudaram por meio de Microscopia de Tunelamento por Varredura (STM) camadas de nanofitas de siliceno depositados em substrato de prata (Ag). A imagem a nível atômico obtida por eles, figura 3, sugere que a estrutura atômica do siliceno seja similar a do grafeno. Estes resultados experimentais concordam razoavelmente com resultados semelhantes obtidos por [Kara et al. \(2010\)](#) através de cálculos via DFT, figura 4.

Mesmo que a discussão apresentada em nosso trabalho seja em torno de um modelo idealizado no qual o siliceno está na forma “livre”, isto é, isolado de outros átomos ou moléculas, bem como perfeitamente plano, ver figura 2, os resultados podem ser relevantes para o siliceno em substratos, tendo em vista que muitos outros previstos teoricamente concordam entre si e com boa precisão, com alguns resultados experimentais já obtidos.

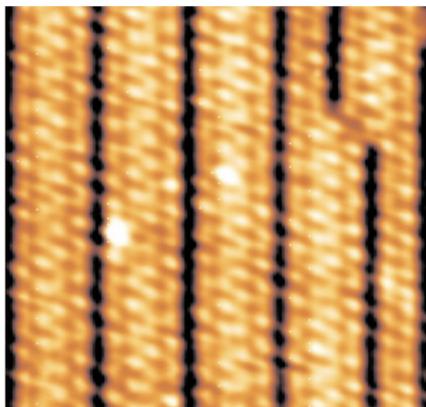


Figura 3 – Imagem obtida via STM mostrando as nanofitas de siliceno em substrato de Ag, Padova et al. (2010).

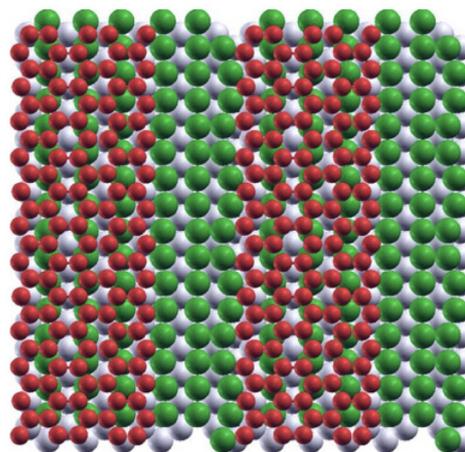


Figura 4 – Modelo correspondente para a estrutura atômica das nanofitas de siliceno obtida por DFT. As bolinhas vermelhas representam os átomos de Si depositados sobre a superfície de Ag (verdes), Kara et al. (2010).

Por exemplo, quando Takeda e Shiraiishi (1994) propuseram a existência do siliceno, duas hipóteses foram estudadas. Na primeira, o siliceno seria perfeitamente plano e análogo ao grafeno, enquanto na segunda o seria ondulado. Em ambos os casos o parâmetro de rede foi otimizado em função da energia total do sistema e como resultado, o valor obtido foi o mesmo, aproximadamente  $a = 3.85 \text{ \AA}^1$ , embora mostraram que o siliceno na forma ondulado é mais estável, o que de fato foi evidenciado em estudos posteriores e atualmente é o modelo mais aceito. Na figura 5 a) é ilustrado a forma ondulado do siliceno devido à hibridização  $sp^3$ , que diferente do grafeno, figura 5 b), é perfeitamente plano devido à hibridização  $sp^2$ . Desta forma, o siliceno apresenta um pequena espessura  $\Delta z$  em relação ao grafeno.

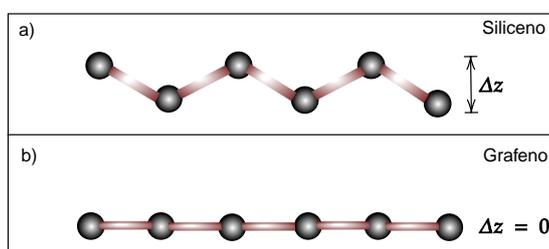


Figura 5 – a) Forma ondulado do siliceno devido à hibridização  $sp^3$ . b) Forma plana do grafeno devido à hibridização  $sp^2$ .

<sup>1</sup> O Valor do experimental para o comprimento da ligações Si-Si obtido por Padova et al. (2010) foi  $2.24 \text{ \AA} \Rightarrow a \approx 3.88 \text{ \AA}$ .

1.2.2.1 Hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$  do Siliceno

A justificativa para a estrutura do siliceno ser ondulada pode ser dada da seguinte forma: Segundo [Yan et al. \(2013\)](#) no grafeno ocorre a hidridização do orbital  $s$  com os orbitais atômicos  $p_x$  e  $p_y$  dando origem ao orbital híbrido  $sp^2$ . Esta hidridização leva a uma forte ligação  $\sigma$  entre os átomos de carbono que os mantêm num mesmo plano, enquanto os orbitais  $p_z$  dão origem às bandas de valência e condução. Por outro lado, mesmo o silício tendo a mesma quantidade de elétrons que o carbono na camada de valência, o comprimento de ligação Si-Si ( $d$ ) é maior, tornando os orbitais  $sp^2$  fracos e as ligações  $\sigma$  não são fortes o suficiente para manter os átomos de Si no mesmo plano, fazendo com que uma subrede seja deslocadas para cima (átomos vermelhos da figura 6) e outra para baixo (átomos em preto na figura 6). A distância  $\Delta z$  entre as subredes leva então a uma aproximação dos orbitais  $p_z$  e  $sp^2$ , criando uma nova hibridização,  $sp^3$ .

Deste modo, diferente do grafeno, o siliceno parece não apresentar um ângulo de  $120^\circ$  entre as ligações, mas ângulos menores, dependendo do grau de ondulação da rede. Este fato foi elucidado nos trabalhos experimentais de [Padova et al. \(2011\)](#), onde verificou-se que poderia haver hibridização do tipo  $sp^2$  em nanofitas de siliceno. Entretanto, num outro estudo [Vogt et al. \(2012\)](#), observaram que seis átomos de uma célula unitária ( $4 \times 4$ ) de uma camada de Si em substrato de Ag tinham ângulos entre as ligações de  $\approx 110^\circ$ , estando assim hibridizados na forma  $sp^3$ . Outros 6 estariam puramente hibridizados na forma  $sp^2$ , isto é, ângulo entre as ligações  $\approx 120^\circ$ , e outros com ângulos entre  $\approx 112^\circ$  e  $\approx 118^\circ$  indicando hibridização  $sp^3/sp^2$ . Propondo então que o estado de hibridização seria  $sp^3/sp^2$  na maioria do átomos, e que este seria provavelmente o estado de equilíbrio. Recentemente, [Garagnani et al. \(2022\)](#) obtiveram resultados similares nos quais uma “mistura”  $sp^2/sp^3$  foi observada nas primeiras camadas de Si depositadas sobre substrato de Ag, e para as demais camadas observaram tendência a ser do tipo  $sp^2$ .

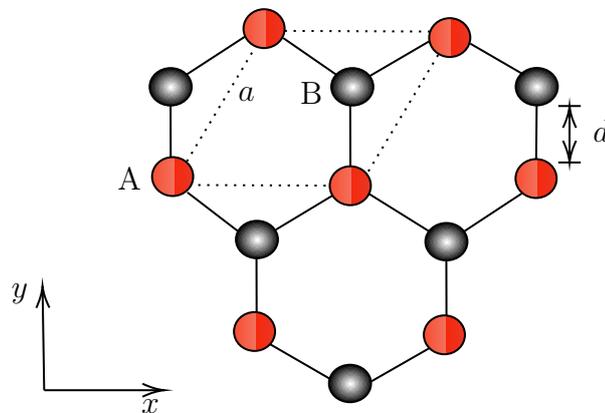


Figura 6 – Representação de uma célula unitária, cuja a base é constituída por dois átomos de Si denominado A e B.  $a$  e  $d$  representam o parâmetro de rede e o comprimento de ligação, respectivamente.

Assim, podemos inferir que mesmo em situações mais reais a espessura  $\Delta z$  de uma

única camada de siliceno é suficientemente pequena e os valores dos deslocamentos  $\Delta z/2$  para cima e para baixo entre as subredes sejam aproximadamente nulos. Contudo, as nanofitas de siliceno estudadas neste trabalho serão consideradas, com boa aproximação, perfeitamente planas (figura 2) e análogas a nanofitas de grafeno, isto é  $\Delta z = 0$ . Esperamos que os resultados a serem obtidos estejam próximos do que poder-se-á obter para nanofitas de siliceno com baixo grau de ondulação. Esta aproximação ainda pode ser justificada pelo fato de que, como veremos adiante, nosso modelo hamiltoniano considera apenas os deslocamentos relativos entre átomos vizinhos, e assim, espera-se que esta diferença em relação aos planos atômicos A e B da figura 6 não constitui um problema.

Poderíamos seguir adiante com um detalhamento mais preciso sobre propriedades estruturais do siliceno. Entretanto, no escopo deste trabalho, apenas as aproximações mencionadas até aqui são suficientes para definição do sistema físico e portanto, podemos seguir adiante e passarmos a uma breve revisão acerca de alguns conceitos envolvidos nas teorias e no formalismo matemático nos quais esta tese está baseada.

## 2 ORBITAIS MOLECULARES

Neste capítulo apresentamos uma breve revisão acerca da Teoria de Orbitais Moleculares abordando as principais aproximações envolvidas no modelo teórico, bem como apresentamos o formalismo denominado Segunda Quantização. Ambos necessários para uma melhor compreensão, sobretudo a respeito do modelo hamiltoniano que pretendemos discutir no capítulo seguinte.

### 2.1 INTRODUÇÃO À TEORIA DE ORBITAIS MOLECULARES

Há basicamente duas formas de explicarmos como os elétrons estão envolvidos numa ligação:

- Por meio da teoria de Ligações Localizadas (ligações de valência);
- Ou através da Teoria de Orbitais Moleculares (MO).

A teoria de ligações de valência é mais familiar e conceitualmente mais fácil. É amplamente utilizada em química orgânica, mas falha na explicação das ligações de algumas moléculas, incluindo compostos aromáticos. Por outro lado, a aproximação MO é mais complicada, mas fornece uma descrição mais detalhada para os casos onde a teoria de Ligações de Valência falha, (NIX, 2007).

Mas qual das duas teorias é melhor? Em geral não há resposta para esta pergunta tendo em vista que em alguns casos, moléculas diatômicas por exemplo, as duas aproximações levam aos mesmos resultados. De qualquer modo, apresentamos aqui uma breve introdução à Teoria de Orbitais Moleculares na qual esta tese foi fundamentada, (NIX, 2007).

#### 2.1.1 Molécula $H_2$

De modo geral, para um sistemas de  $N$  elétrons tudo que temos que fazer é resolver a equação de Schrödinger. Sabe-se que esta tarefa não é nada simples tanto do ponto de vista analítico quanto numérico se  $N$  é razoavelmente grande. Para ilustrarmos tal dificuldade, vamos considerar a molécula  $H_2$ : constituída de apenas dois prótons e dois elétrons, figura 7.

O problema então consiste em resolvermos a equação  $H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ , onde  $H$  é dado por

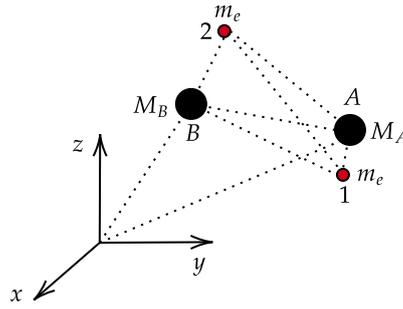


Figura 7 – Ilustração da distribuição dos dois núcleos A e B de hidrogênio e os elétrons correspondentes, Nix (2007).

$$\begin{aligned}
 H = & - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_{1A} + V_{1B} - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V_{2A} + V_{2B} + V_{12} + V_{AB} + \\
 & - \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 - \frac{\hbar^2}{2M_B} \nabla_B^2 + \text{outros termos (acoplamento spin-órbita)}. \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

e  $|\Psi\rangle$  representa a função de onda total para o sistema. Mesmo desprezando todos os *outros termos* que podem ser adicionados à equação (2.1) acima, para que seja possível chegarmos a uma solução razoável, é necessário fazermos algumas simplificações.

### 2.1.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Neste caso, consideraremos os movimento dos elétrons muito mais rápido que os movimento dos núcleos – trataremos portanto o movimento eletrônico e nuclear de maneira inteiramente diferente, supondo um “congelamento da molécula” onde a distância entre os dois núcleos de hidrogênio é  $R_{AB}$ , isto é, os núcleos são fixos (SZABO; OSTLUND, 1996). Então a equação (2.1) toma a seguinte forma,

$$H = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V_{1A} + V_{1B} + V_{2A} + V_{2B} + V_{12}. \quad (2.2)$$

Naturalmente, a equação (2.2) corresponde ao hamiltoniano eletrônico e fornece apenas a energia eletrônica  $E_e$ , tal que a energia total do sistema é dada por  $E_{total} = E_e + E_{vrt}$ . Onde  $E_{vrt}$  está associado o termo nuclear desprezado pela aproximação de Born-Oppenheimer.  $E_{vrt}$  corresponde à energia de rotação, translação e vibracional da molécula.

### Elétrons são Indistinguíveis

Como segunda aproximação, tratamos os elétrons como indistinguíveis e portanto os núcleos dos átomos de hidrogênio A e B não distinguem os elétrons 1 e 2 mostrados na

figura 7. Neste caso, o sistema é invariante com relação à troca de posição do elétrons 1 com a posição do elétron 2, levando o hamiltoniano a

$$H = h_1 + h_2, \quad (2.3)$$

onde fizemos

$$h_1 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 + V_{1A} + V_{1B}$$

e

$$h_2 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_2^2 + V_{2A} + V_{2B},$$

$h_1$  e  $h_2$  são denominados operadores hamiltoniano associados a um único elétron.

Supondo agora que a função de onda que é solução do problema eletrônico seja do tipo  $|\Psi\rangle = |\Psi_1\Psi_2\rangle$ , isto é, segundo Szabo e Ostlund (1996) dada por um produto de funções de ondas denominado *produto de Hartree*, onde  $|\Psi_1\rangle$  e  $|\Psi_2\rangle$  são orbitais moleculares formados a partir dos orbitais atômicos. Assim, se atuarmos os operadores  $h_1$  e  $h_2$  que são independentes, nos orbitais moleculares  $|\Psi_1\rangle$  e  $|\Psi_2\rangle$ , teremos

$$h_1|\Psi_1\rangle = \epsilon_1|\Psi_1\rangle \quad (2.4)$$

analogamente,

$$h_2|\Psi_2\rangle = \epsilon_2|\Psi_2\rangle. \quad (2.5)$$

Com  $\epsilon_1$  sendo a energia de um elétron no orbital  $|\Psi_1\rangle$ , e  $\epsilon_2$  a energia do elétron dois no orbital  $|\Psi_2\rangle$ . Portanto, energia total pode ser escrita como  $E = \epsilon_1 + \epsilon_2$ , é fácil verificar!

De modo geral, em um sistema com  $N$  elétrons teremos

$$H = \sum_i^N h_i$$

cuja energia total associada a auto função eletrônica total  $|\Psi_1\Psi_2\Psi_3 \cdots \Psi_i \cdots \Psi_N\rangle$  é

$$E = \sum_i^N \epsilon_i$$

Retornando ao nosso problema (molécula  $H_2$ ), a função de onda  $|\Psi\rangle = |\Psi_1\Psi_2\rangle$  ainda apresenta dois problemas: Primeiro, ela distingue os elétrons, pois coloca o elétron 1 no orbital  $|\Psi_1\rangle$ , e o elétron 2 no orbital  $|\Psi_2\rangle$ , e se  $|\Psi_1\Psi_2\rangle$  é solução,  $|\Psi_2\Psi_1\rangle$  também não seria? Segundo, Szabo e Ostlund (1996) por se tratar de um problema de férmions a função de onda deve obedecer o Princípio da Anti-simetria, isto é, caso haja troca de coordenadas espaciais ou de spin entre os elétrons 1 e 2, a função de onda deve mudar o sinal. Contudo, a sugestão é que  $|\Psi\rangle = |\Psi_1\Psi_2\rangle - |\Psi_2\Psi_1\rangle$ , que pode ser reescrita como um determinante de Slater:

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) \end{vmatrix}. \quad (2.6)$$

Onde o termo  $1/\sqrt{2}$  é imprescindível para que a função de onda  $|\Psi\rangle$  seja normalizada. Portanto, o determinante (2.6) tem 2 elétrons ocupando dois orbitais sem especificar qual elétron está em um orbital específico. Cada linha no determinante acima representa um elétron, e cada coluna um orbital. Para um caso de  $N$  elétrons, teríamos

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_2(r_1) & \cdots & \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_2) & \Psi_2(r_2) & \cdots & \Psi_N(r_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \Psi_2(r_N) & \cdots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Então, o problema agora se resume em resolver a equação  $h_i|\Psi_i\rangle = \epsilon_i|\Psi_i\rangle$ . Para isso, passemos a nossa terceira aproximação.

### 2.1.1.2 Combinação Linear de Orbitais Atômicos – LCAO

É razoável pensarmos que um orbital da molécula  $H_2$  seja formado por uma combinação linear dos orbitais atômicos dos átomos  $A$  e  $B$  mostrados na figura 7. Deste modo,

$$|\Psi_i\rangle = \sum_j^2 c_{i,j}|\phi_j\rangle, \quad (2.8)$$

ou

$$|\Psi_i\rangle = \sum_j^N c_{i,j}|\phi_j\rangle \quad (2.9)$$

para o caso de  $N$  elétrons. Aqui surge uma observação importante! Veja que a contribuição do orbital atômico  $|\phi_j\rangle$  para a formação do orbital molecular  $|\Psi_i\rangle$  é determinada pelo coeficiente de expansão  $c_{i,j}$ . Mas quanto vale  $c_{i,j}$ ? Em geral não sabemos, mas podemos encontrar o valor esperado da energia em termos desses coeficientes, em seguida tentar minimizá-la tomando a derivada em relação a  $c_{i,j}$  e igualando a zero. Para a molécula  $H_2$  a substituição da expansão (2.8) no problema  $h_i|\Psi_i\rangle = \epsilon_i|\Psi_i\rangle$  e a minimização da energia em termos dos coeficientes leva, de forma ainda simplificada, aos seguintes auto valores:

$$\epsilon_1^+ = \frac{\xi + \beta}{1 + S}; \tag{2.10}$$

$$\epsilon_1^- = \frac{\xi - \beta}{1 - S}, \tag{2.11}$$

associado às funções de onda  $|\Psi_1^+\rangle = 1/\sqrt{2}(|\phi_A\rangle + |\phi_B\rangle)$  e  $|\Psi_1^-\rangle = 1/\sqrt{2}(|\phi_A\rangle - |\phi_B\rangle)$ , respectivamente.  $S = \langle\phi_A|\phi_B\rangle$  e representa a “overlap” entre os orbitais atômicos.  $\xi$  é o valor esperado  $\langle\phi_A|h_1|\phi_B\rangle$ . Para uma análise rápida e simplificada, podemos ignorar a overlap ( $S = 0$ ) e apresentar este resultado por meio de um diagrama de energia dos orbitais moleculares, figura 8.

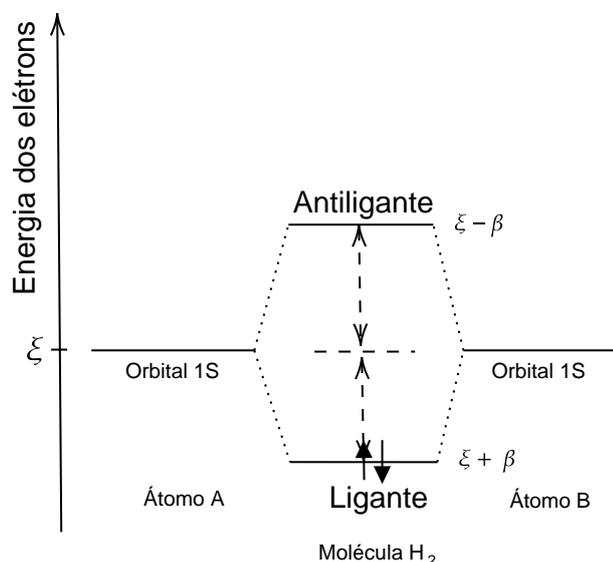


Figura 8 – Diagrama de energias para os orbitais moleculares da molécula  $H_2$ . A auto energia  $\epsilon_1^+$  corresponde ao auto estado antiligante, e  $\epsilon_1^-$  ao estado ligante. adaptada de [Nix \(2007\)](#).

Observe que  $\epsilon_1^+ > \epsilon_1^-$ , pois  $\beta$  assume valores negativos, tornando o estado antiligante mais energético que o ligante. Além disso, deve-se notar que neste nível de aproximação os estados ligante e antiligante são simétricos. Por fim, podemos definir o gap para a molécula como sendo a diferença de energia HOMO – LUMO. Sendo estes, respectivamente, o mais

alto orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), figura 9.

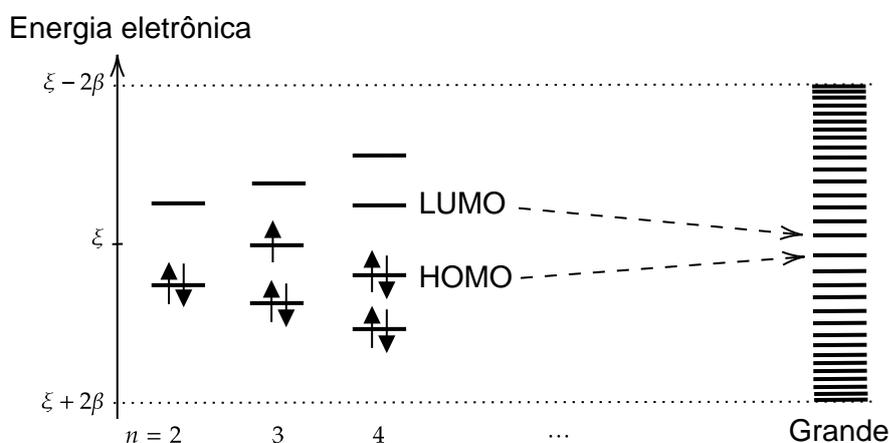


Figura 9 – Distribuição da energia para os orbitais moleculares de sistemas com  $n$  elétrons, Nix (2007).

Portanto, se  $n$  é grande o suficiente, a separação entre quaisquer dois níveis de energia tende a zero (os níveis ainda permanecem discretos!) e eles se confundem dando origem a uma banda de níveis de energia contínua. A largura dessa banda é  $4\beta$  e é determinada pela efetividade do overlap entre os orbitais atômicos individuais. O sistema se aproxima do estado metálico se a separação HOMO-LUMO é essencialmente nula e todos comprimentos de onda visíveis podem ser absorvidos. Um ponto importante e que merece ser discutido é que se um elétron pertencente a um orbital de valência é removido, a diferença HOMO-LUMO tende a aumentar e naturalmente, o gap torna-se maior levando a um aumento no valor da energia necessária para excitação da molécula.

## 2.2 SEGUNDA QUANTIZAÇÃO

### 2.2.1 Introdução

O princípio da anti-simetria para sistemas fermiônicos é um axioma da mecânica quântica que independe da equação de Schrödinger. Vimos na seção anterior que este princípio é satisfeito por meio do uso de determinantes de Slater através de uma combinação linear das funções de onda. Uma outra forma de obedecermos este princípio é por meio do formalismo denominado Segunda Quantização, onde anti-simetria das funções de onda é transferida para operações algébricas de certos operadores. Tratando-se apenas de uma forma mais elegante de resolver problemas de muitos elétrons.

## 2.2.2 Operadores Criação e Aniquilação

Vamos construir o formalismo gradualmente, mostrando como as propriedades dos determinantes são transferidas aos operadores. Para tanto, vamos supor um operador  $a_i^\dagger$  denominado *operador criação* atuando numa função de onda dada por produto de Hartree:  $|\chi_k \cdots \chi_l\rangle$ . Então,

$$a_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle. \quad (2.12)$$

Onde assumimos que  $a_i^\dagger$  cria um elétron de spin  $\uparrow$  ou  $\downarrow$  no orbital  $\chi_i$ . Portanto,

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \cdots \chi_l\rangle$$

e

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle.$$

Como a função de onda é dada por um produto de Hartree e deve ser antisimétrica, então se dois orbitais trocam de posições o determinante muda o sinal, assim

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = -a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle,$$

o que nos leva

$$a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (2.13)$$

denominada relação de anticomutação, pois a função de onda é arbitrária. Note que se fizermos  $j = i$ , devemos ter

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0, \quad (2.14)$$

estabelecendo que dois elétrons não podem ocupar o mesmo spin orbital. Portanto,

$$a_i^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \cdots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \in \{k, \dots, l\}. \quad (2.15)$$

Agora podemos introduzir o *operador aniquilação* da seguinte forma

$$a_i = (a_i^\dagger)^\dagger \quad (2.16)$$

onde

$$a_i|\chi_i\chi_k\cdots\chi_l\rangle = |\chi_k\cdots\chi_l\rangle. \quad (2.17)$$

Desta forma  $a_i$  destrói um elétron no spin orbital imediatamente à esquerda. Se o orbital que desaparecerá não estiver na mesma posição, deve-se fazer a troca nas colunas do determinante. Então,

$$a_i|\chi_k\chi_l\chi_i\rangle = -a_i|\chi_i\chi_l\chi_k\rangle = -|\chi_l\chi_k\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle. \quad (2.18)$$

Mas porque  $a_i = (a_i^\dagger)^\dagger$ ? Vejamos, se  $|K\rangle = |\chi_i\chi_j\rangle$  isso implica  $|K\rangle = a_i^\dagger|\chi_j\rangle$ . Por outro lado, devemos ter  $\langle K| = \langle\chi_j|(a_i^\dagger)^\dagger$  que leva a  $\langle K| = \langle\chi_j|a_i$ . Por fim,

$$\begin{aligned} \langle K|K\rangle &= \langle\chi_j|a_i a_i^\dagger|\chi_j\rangle = 1 \\ &= \langle\chi_j|\chi_j\rangle = 1. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Tal que o formalismo torna-se então consistente. Deve-se notar que  $a_i$  atuando em um determinante à esquerda, ele atua como um operador criação, da mesma maneira que  $a_i^\dagger$  atuará como operador aniquilação.

Da mesma forma que o operador criação, o operador aniquilação deve obedecer a relação de anticomutação, deste modo

$$a_i a_j + a_j a_i = 0, \quad (2.20)$$

e se fizermos  $i = j$  teremos  $a_i|\chi_k\cdots\chi_l\rangle = 0$  se  $i \notin \{k, \dots, l\}$ , isto é, não se pode remover um elétron de um spin orbital inexistente.

Resta então descobrirmos qual a relação  $(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)|\chi_k\cdots\chi_l\rangle$ . Se o spin orbital  $\chi_i$  não está ocupado, então

$$(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)|\chi_k\cdots\chi_l\rangle = |\chi_k\cdots\chi_l\rangle, \quad (2.21)$$

devido à propriedade (2.20). Entretanto, se  $\chi_i$  for um orbital ocupado, teremos

$$(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \cdots \chi_i \cdots \chi_l\rangle = |\chi_k \cdots \chi_i \cdots \chi_l\rangle, \quad (2.22)$$

devido à propriedade (2.14). Contudo, em ambos os casos obtivemos os mesmos determinantes, e assim chegamos a seguinte relação:

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1. \quad (2.23)$$

Finalmente, se consideramos o caso  $(a_j^\dagger a_i + a_i a_j^\dagger) |K\rangle$  onde  $i \neq j$ . Esta expressão pode ser diferente de zero somente se  $\chi_i$  aparece, e  $\chi_j$  não aparece em  $|K\rangle$ . Entretanto, quando  $a_i^\dagger$  tenta criar um elétron que já está lá ou  $a_i$  tentar aniquilar um elétron que não está lá, nós obtemos zero. Portanto, ainda que  $i \in \{k, \dots, l\}$  e  $j \notin \{k, \dots, l\}$  nós obtemos zero como resultado da propriedade de antisimetria dos determinantes. Por fim, combinando este resultado com a equação (2.23), obtêm-se a relação de anticomutação entre os operadores criação e aniquilação, dada por

$$(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) = \delta_{ij}, \quad (2.24)$$

onde  $\delta_{ij} = 0$  se  $i \neq j$ , e  $\delta_{ij} = 1$  se  $i = j$ . Portanto, podemos intercalar um operador criação e um operador aniquilação que se referem a spin orbitais diferentes, isto é se  $\delta_{ij} = 0$ , teremos

$$a_i a_j^\dagger = -a_j^\dagger a_i. \quad (2.25)$$

Para o caso  $i = j$ , obtemos

$$a_i a_i^\dagger = 1 - a_i^\dagger a_i. \quad (2.26)$$

Desta forma, todas as propriedades de um determinante de Slater então contidas nas relações de anticomutação entre: dois operadores de criação; dois operadores de aniquilação; e entre um operador de criação e aniquilação. Para então definirmos um determinante de Slater no formalismo de Segunda Quantização, precisamos ainda introduzir o que denominamos estado de vácuo, tal que

$$| \rangle \quad \Longrightarrow \quad \langle | \rangle = 1, \quad (2.27)$$

implicando que o estado de vácuo é normalizado. Naturalmente, podemos definir que  $a_i | \rangle = 0$  e  $\langle | a_i^\dagger = 0$ . Logo,

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \cdots a_l^\dagger = |\chi_i \chi_k \cdots \chi_l\rangle, \quad (2.28)$$

e assim, qualquer propriedade obtida por meio dos determinantes é também obtida por meio das propriedades dos operadores  $a_i^\dagger$  e  $a_i$ .

### 2.2.3 Operador Hamiltoniano em Segunda Quantização

Até aqui temos mostrado como representar funções de onda anti-simétricas por meio de operadores criação e aniquilação. Vamos agora expressar o operador hamiltonino em termos de  $a_i^\dagger$  e  $a_i$ . Seja  $|n\rangle$  e  $|n'\rangle$  funções de onda que formam um espaço completo, então teremos

$$\begin{aligned} H &= H \\ &= \sum_{\langle n, n' \rangle} |n'\rangle \langle n'| H |n\rangle \langle n|, \end{aligned} \quad (2.29)$$

onde

$$\sum_{\langle n, n' \rangle} |n'\rangle \langle n'| = 1$$

é a relação de completeza. Rescrevendo as funções de onda conforme a expressão (2.28), obtemos

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\langle n, n' \rangle} \langle n'| H |n\rangle |n'\rangle \langle n| \\ &= \sum_{\langle n, n' \rangle} \langle n'| H |n\rangle a_{n'}^\dagger | \rangle \langle | a_n. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Admitindo que  $t_{n, n'} = \langle n'| H |n\rangle$  e fazendo  $| \rangle \langle | = 1$ , chegamos a

$$H = \sum_{\langle n, n' \rangle} t_{n, n'} a_{n'}^\dagger a_n, \quad (2.31)$$

e acrescentado-se o complexo conjugado dos operadores criação e aniquilação para que  $H$  seja hermitiano, finalmente

$$H = \sum_{\langle n, n' \rangle} t_{n, n'} a_{n'}^\dagger a_n + t_{n', n}^* a_n^\dagger a_{n'}. \quad (2.32)$$

## 3 MODELO HAMILTONIANO SU-SCHRIEFFER-HEEGER

### 3.1 INTRODUÇÃO

Para quase todos os sistemas físicos aos quais aplicamos a equação do Schrödinger, a solução não é uma tarefa simples. Assim, no âmbito da teoria de Orbitais Moleculares brevemente discutido no capítulo anterior e do modelo tight-binding apresentado neste capítulo, mostraremos a construção do modelo hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH). Embora a solução analítica seja bem conhecida na literatura para alguns casos, o objetivo deste capítulo não é reproduzi-las, mas simplesmente mostrar as ideias básicas de como nosso modelo hamiltoniano SSH é construído e posteriormente adaptado ao siliceno. Deste modo, começaremos com um sistema físico mais simples, o poliacetileno – um polímero conjugado quase unidimensional para qual o modelo hamiltoniano SSH foi originalmente construído.

Todo o desenvolvimento do modelo hamiltoniano SSH apresentado neste capítulo é baseado nas ideias propostas por [Su, Schrieffer e Heeger \(1980\)](#), e que rendeu o Prêmio Nobel em Química no ano de 2000 a um dos autores (Heeger) por contribuir com o desenvolvimento de polímeros orgânicos condutores.

### 3.2 MODELO SSH – POLIACETILENO

O poliacetileno é um polímero conjugado constituído de unidade de carbono e hidrogênio formando uma cadeia quase-unidimensional, e é denotada comumente por  $(CH_x)$ . Três dos quatro elétrons que o carbono possui na camada de valência são usados nas ligações  $\sigma$  com dois carbonos vizinhos e um átomo de hidrogênio, e o quarto elétron forma uma ligação  $\pi$ , dando origem a uma cadeia cujas ligações alternam entre simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma + \pi$ ). Dependendo do ângulo entre as ligações, podemos ter dois tipos de hibridização. Os arranjos da cadeia associados aos dois tipos de hibridização são denominados *trans*-poliacetileno e *cis*-poliacetileno. Trataremos aqui apenas a configuração *trans*-poliacetileno cujo o ângulo entre as ligações é de  $120^\circ$  e está ilustrada na figura 10.

Sabe-se que o comprimento das ligações é da ordem  $1.40 \text{ \AA}$ , assim a distância de equilíbrio entre dois grupos CH consecutivos projetada sobre o eixo  $x$  é  $a = 1.22 \text{ \AA}$ .

Para iniciarmos a construção do no hamiltoniano SSH, podemos, sem perda de generalidade, idealizarmos nosso problema atribuindo uma coordenada de dimerização  $u_n$  para cada grupo CH, onde  $u_n$  descreve um pequeno deslocamento do  $n^{th}$  grupo CH ao longo do eixo de simetria ( $x$ ) da cadeia<sup>1</sup>, conforme mostrado na figura 11. Note que

<sup>1</sup> Por esta mesma razão, no caso do siliceno podemos ignorar o fato de os átomos não estarem no mesmo

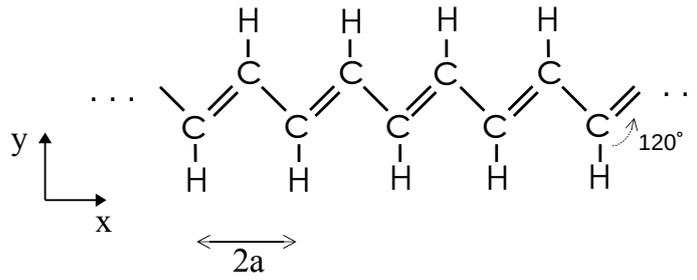


Figura 10 – Ilustração de uma cadeia não dimerizada para o *trans*-poliacetileno, adaptada de Su, Schrieffer e Heeger (1980).

$u_n < 0$ , enquanto  $u_{n-1}$  e  $u_{n+1} > 0$ .

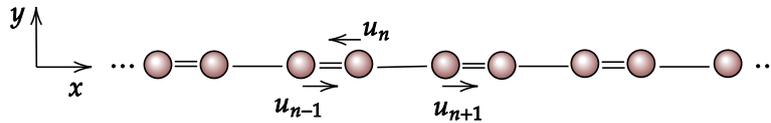


Figura 11 – Ilustração de uma cadeia perfeitamente dimerizada para o *trans*-poliacetileno, onde cada bolinha marrom representa um grupo CH.

Como as ligações duplas ( $\sigma + \pi$ ) são mais curtas que as ligações simples ( $\sigma$ ), é razoável pensar que no estado fundamental, a cadeia seja dimerizada. Admitindo que essa diferença no comprimento das ligações seja da ordem de  $0.04 \text{ \AA}$ , podemos expandir as energias das ligações  $\sigma$  em série de Taylor em relação ao caso não dimerizado ( $u_{n'} - u_n = 0$ ). Se na expansão considerarmos termos de até segunda ordem, obtemos

$$E_\sigma = E_\sigma(0) + \sum_n \frac{\partial E_\sigma}{\partial (u_{n'} - u_n)} (u_{n'} - u_n) + \frac{1}{2} \sum_n \frac{\partial^2 E_\sigma}{\partial (u_{n'} - u_n)^2} (u_{n'} - u_n)^2. \quad (3.1)$$

Onde o primeiro termo da equação (3.1) é constante e pode ser considerado igual a zero, sem perda de generalidade, visto que isso representaria apenas uma translação vertical da curva  $E_\sigma$  mostrada na figura 12. O segundo termo trata-se da derivada primeira no ponto  $u_{n'} - u_n = 0$ , que é nulo, pois neste ponto a inclinação da reta tangente à curva  $E_\sigma$  mostrada na figura 12 deve ser nula. Resta somente,

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_n K (u_{n'} - u_n)^2, \quad (3.2)$$

onde

---

plano atômico.

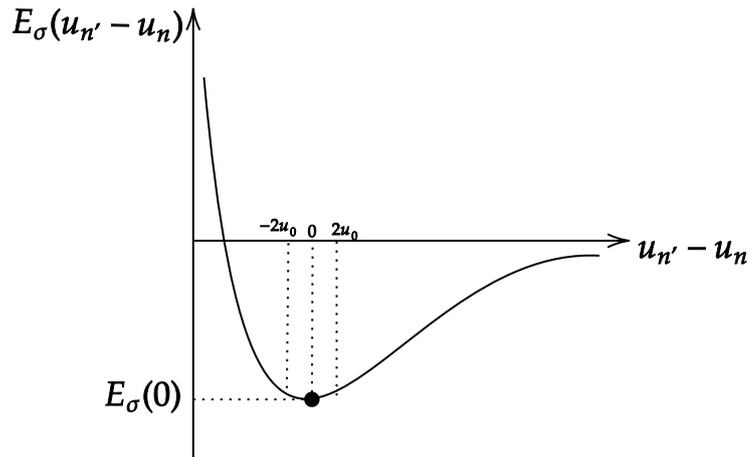


Figura 12 – Energia das ligações  $\sigma$  entre dois grupos CH em função da coordenada de dimerização.

$$K = \frac{\partial^2 E_\sigma}{\partial (u_{n'} - u_n)^2}.$$

Pois neste caso, a segunda derivada de  $E_\sigma$  no ponto  $(u_{n'} - u_n = 0)$  não é necessariamente nula. Deste modo, as energias das ligações  $\sigma$  podem ser tratadas como energias potenciais harmônicas, isto é, consideraremos a rede classicamente onde cada grupo CH representa um oscilador harmônico.

Para o caso das ligações  $\pi$  pode-se fazer uso do modelo tight-binding no qual apenas as interações com primeiros vizinhos são levadas em conta. Deste modo, cada grupo CH  $n$  terá dois vizinhos  $n' = n \pm 1$ , e o hamiltoniano eletrônico é dado por

$$H = \sum_{n,n'} |n\rangle \langle n| H |n'\rangle \langle n'| \quad (3.3)$$

$$\langle n|H|n'\rangle \equiv t_{n,n'} = \begin{cases} 0 & \text{se } n' \neq n \pm 1; \\ t_0 & \text{se } n' = n; \\ t_1 & \text{se } n' = n \pm 1. \end{cases}$$

Onde  $H$  é o operador hamiltoniano.  $|n\rangle$  e  $|n'\rangle$  são funções de onda centradas nos sítios  $n$  e  $n'$ , respectivamente, e representam os orbitais atômicos  $2p_z$ . O termo  $t_{n,n'}$  descreve a probabilidade de um elétron pertencente ao orbital atômico  $2p_z$  do sítio  $n' = \pm 1$  ser encontrado no sítio  $n$ , figura 13.

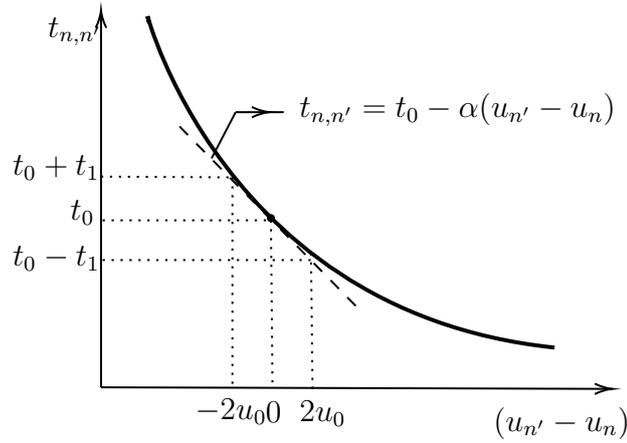


Figura 13 – Integral hopping para os primeiros vizinhos em função da coordenada de dimerização. Se  $u_{n'} - u_n = 0$  temos uma cadeia não dimerizada. Por outro lado, se a cadeia é dimerizada teremos  $u_{n'} - u_n = \pm 2u_0$ . Adaptada de [Su, Schrieffer e Heeger \(1980\)](#)

Esta aproximação parece plausível, pois os orbitais atômicos são representados normalmente por funções de onda do tipo exponenciais, e para distâncias razoáveis, elas são aproximadamente nulas.

Para os primeiros vizinhos, podemos expandir a integral hopping  $t_{n,n'}$  em série de Taylor sobre o estado não dimerizado e considerarmos somente termos de até primeira ordem, neste caso

$$t_{n,n'} = t_0 - \alpha(u_{n'} - u_n), \quad (3.4)$$

onde  $t_0$  é a integral hopping para uma cadeia de poliacetileno no estado não dimerizado, e  $\alpha$  é a constante de acoplamento elétron-fônon.

Finalmente, se juntarmos as equações (3.2), (3.3), (3.4) e adicionarmos a energia cinética de cada grupo CH, obtemos

$$H = - \sum_{n,s} (t_{n,n'} c_{n,s}^\dagger c_{n',s} + t_{n,n'}^* c_{n',s}^\dagger c_{n,s}) + \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n,n'})^2 + \frac{1}{2} \sum_n \frac{P_n^2}{M}. \quad (3.5)$$

Onde, fazendo-se uso do formalismo de Segunda Quantização apresentado no capítulo anterior, o primeiro termo da equação (3.5) corresponde à parte eletrônica, com  $c_{n,s}^\dagger$  e  $c_{n,s}$  representando os operadores criação e aniquilação, respectivamente, de um elétron  $\pi$  com

spin  $s = \pm 1/2$  no orbital atômico do  $n^{\text{ta}}$  sítio. O segundo termo representa o potencial efetivo das ligações  $\sigma$ , cuja constante elástica é  $K$ . E ainda, para simplificar a notação fizemos  $u_{n,n'} = (u_{n'} - u_n)$  e escrevemos a energia cinética em termos do operador momento ( $P_n$ ) associado a cada grupo CH.

A solução do problema consiste portanto na diagonalização da equação (3.5), tal que

$$H|\Psi_k\rangle = E_k|\Psi_k\rangle \quad (3.6)$$

onde  $E_k$  são as auto energias de  $H$  e  $|\Psi_k\rangle$  os auto estados associados. Do ponto de vista analítico, para trazer a equação (3.5) à forma diagonal dada pela equação (3.6) deve-se fazer uma mudança de base nos operadores  $c_{n,s}^\dagger$  e  $c_{n,s}$ . Isso pode ser feito por meio por meio de uma expansão, na qual os orbitais moleculares  $|\Psi_k\rangle$  são escritos como combinação linear dos orbitais atômicos  $\psi_n$ . Por outro lado, é também possível recorrer a métodos numéricos para a diagonalização da equação (3.5).

Neste caso, se imaginarmos o problema estático ( $P_n = 0$ ) e atribuirmos um conjunto inicial de coordenadas  $\{u_{n,n'}\}$ , podemos construir um estado inicial por meio da diagonalização do hamiltoniano (3.5). Esta diagonalização terá como resultado um conjunto de auto valores  $\{E_{k,s}\}$  e auto vetores  $\{|\Psi_{k,s}\rangle\}$ , tal que

$$E_k|\Psi_{k,s}(n)\rangle = - \sum_{n'(n)} (t_0 - \alpha u_{n,n'})|\Psi_{k,s}(n')\rangle \quad (3.7)$$

onde  $n'(n)$  denota os sítios vizinhos ao átomo de carbono  $n$ , e  $|\Psi_{k,s}\rangle$  o auto estado associado à energia  $E_{k,s}$ , sendo escrito como uma combinação linear dos orbitais atômicos  $2p_z$ . Assim, para uma cadeia com  $N$  grupos CH, teremos que a função de onda total para o sistema será representada por um determinante de Slater dada por  $|\Psi\rangle = |a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger \cdots a_N^\dagger\rangle$ .

Uma vez obtido os conjuntos de auto valores e auto funções de  $H$ , podemos classicamente obtermos novas coordenadas de dimerização por meio da equação de Euler-Lagrange. Para o caso estático em questão, temos

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_n} \right) - \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_n} \right) = 0 \implies \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_n} = 0, \quad (3.8)$$

pois  $du_n/dt = 0$ . Deve-se observar que  $\langle L \rangle$  denota o valor esperado do operador lagrangiana com a função de onda total do sistema,  $\langle \Psi | L | \Psi \rangle = \langle L \rangle$ , assim

$$\langle L \rangle = \langle T \rangle - \langle V \rangle \quad (3.9)$$

o que leva a

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \langle \Psi | \left[ \sum_{n,s} (t_{n,n'} c_{n,s}^\dagger c_{n',s} + t_{n,n'}^* c_{n',s}^\dagger c_{n,s}) - \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n,n'})^2 \right] | \Psi \rangle \\ &= \sum_{n,s} (t_0 - \alpha u_{n,n'}) \langle \Psi | (c_{n,s}^\dagger c_{n',s} + c_{n',s}^\dagger c_{n,s}) | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n,n'})^2 \langle \Psi | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (3.10)$$

Um outro ponto importante é que precisamos fazer uma transformação da lagrangeana acima, pois esta trata da coordenada dimerização do sítio  $u_n$ . Devemos portanto, escrevê-las em termos da diferença no comprimento de ligação entre o sítio  $u_n$ , e seus respectivos vizinhos  $u_{n+1}$  e  $u_{n-1}$ . Para tanto, consideremos a valor esperado da lagrangeana associada ao sítio  $n$  como sendo

$$\langle L_n \rangle = \sum_{n',s} (t_0 - \alpha u_{n,n'}) (B_{n,n'} + B_{n,n'}^*) - \frac{1}{2} \sum_{n'} K(u_{n,n'})^2 \quad (3.11)$$

onde  $n'$  se refere aos dois vizinhos do sítio  $n$ , e

$$B_{n,n'} \equiv \sum_{k,s} \langle \Psi_{k,s}(n, t) | \Psi_{k,s}(n', t) \rangle. \quad (3.12)$$

O apóstrofe no somatório da equação (3.12) indica que a soma é realizada sobre todos os orbitais moleculares ocupados. É importante notar que o problema da rede está acoplado ao problema eletrônico através da equação (3.12) que representa o valor esperado do hamiltoniano eletrônico. Tomando a derivada  $\frac{\partial \langle L_n \rangle}{\partial u_n} = \frac{\partial \langle L_n \rangle}{\partial u_{n,n'}} \frac{\partial u_{n,n'}}{\partial u_n}$ , obtemos

$$\frac{\partial \langle L_n \rangle}{\partial u_n} = -\alpha \sum_{n',s} \frac{\partial u_{n,n'}}{\partial u_n} (B_{n,n'} + B_{n,n'}^*) - K \sum_{n'} u_{n,n'} \frac{\partial u_{n,n'}}{\partial u_n}. \quad (3.13)$$

Igualando a equação acima a zero, pois estamos considerando o caso estático, e sabendo que  $\frac{\partial u_{n,n'}}{\partial u_n} = -1$ , tendo em vista que definimos  $u_{n,n'} = u_{n'} - u_n$ , teremos

$$-\alpha \sum_{n',s} (B_{n,n'} + B_{n,n'}^*) = K \sum_{n'} u_{n,n'}. \quad (3.14)$$

Se abrirmos o somatório da equação (3.14) considerando  $n'$  como sendo os primeiros vizinhos do sítio  $n$  mostrados na figura 11. A expressão que obtemos é

$$u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n = -\frac{\alpha}{K}(B_{n,n+1} + B_{n,n-1} + B_{n,n+1}^* + B_{n,n-1}^*). \quad (3.15)$$

Portanto, o lado esquerdo da equação acima depende apenas de  $u_n$  e seus primeiros vizinhos. Podemos definir de modo mais geral que

$$u_{n,n'} = -\frac{\alpha}{K}(B_{n,n'} + B_{n,n'}^*) + \frac{\alpha}{NK} \sum_n (B_{n,n'} + B_{n,n'}^*), \quad (3.16)$$

onde  $B_{n,n'}$  é dado pela equação (3.12). O segundo termo à direita na equação (3.16) é necessário para implementarmos uma condição de contorno periódica, tal que

$$\sum_n u_{n,n'} = 0. \quad (3.17)$$

Em resumo, a ideia principal do modelo SSH é considerar um tight-binding no qual a integral hopping dos elétrons ao longo da cadeia é fortemente modificada devido à presença de distorções na rede. Tais distorções são inclusas na integral hopping através de uma expansão e considerando termos de até primeira ordem se os deslocamentos dos átomos são suficientemente pequenos comparados ao comprimento das ligações. Desta forma, a rede é tratada classicamente (grupos CH de massa  $M$  conectados por molas de constante elástica  $K$ ), e quanticamente (com elétrons  $\pi$  que podem saltar de um sítio para seus primeiros vizinhos).

Por fim, partindo de um conjunto inicial de coordenadas  $\{u_{n,n'}\}$ , diagonalizamos o hamiltoniano e obtemos as funções de onda correspondentes  $\{|\Psi_{k,s}\rangle\}$ . Substituindo essas funções de onda na equação (3.12), resolvemos a equação (3.8) que, como resultado retorna um novo conjunto de coordenadas  $\{u_{n,n'}\}$ . Este novo conjunto de coordenadas é então substituído no hamiltoniano (3.5) e o processo é repetido iterativamente, até que um critério de convergência pré estabelecido seja alcançado. Tal critério pode ser por exemplo, até que a diferença entre um novo conjunto de coordenadas e o obtido na interação anterior seja suficientemente pequeno, ou mesmo, até que não haja diferenças significativas nos valores das auto energias  $E_k$ .

Como dito anteriormente, o objetivo deste capítulo não é reproduzir a solução na íntegra para o poliacetileno, e sim, mostrar os fundamentos básicos sobre a construção do hamiltoniano modelo. Entretanto, na seção a seguir apresentamos alguns resultados

obtidos e fazemos uma breve discussão sobre a solução estacionária autoconsistente para o *trans*-poliacetileno, a fim de esclarecer alguns conceitos que serão utilizados para o caso do siliceno.

### 3.3 RESULTADOS DA SOLUÇÃO ESTÁTICA DO HAMILTONIANO SSH PARA O POLIACETILENO

Para obtenção dos resultados numéricos apresentados nesta seção, realizamos simulações de forma semelhante à apresentada por [Ono e Terai \(1990\)](#), e escolhemos os seguinte parâmetros aceitos para o poliacetileno:  $t_0 = 2.5$  eV,  $\alpha = 4.1$  eV/Å,  $M = 13.012$ ,  $K = 21$  eV/Å<sup>2</sup> e  $a = 1.22$  Å. Substituindo estes valores na equação (3.5), construímos a matriz  $H$  para uma cadeia de 100 grupos CH, o que corresponde a uma cadeia de poliacetileno com comprimento de 122 Å. Fizemos ainda o uso de condição de contorno periódica nas simulações com o intuito de minimizarmos possíveis efeitos de borda.

Na figura 14, mostramos a relação de dispersão para a primeira zona de Brillouin obtida após a realização do processo de autoconsistência descrito na seção anterior. É possível ver claramente que a banda de condução (estados não ocupados) está separada da banda de valência (estados ocupados), onde cada estado ocupado na banda de valência possui dois elétrons: um com spin 1/2 e outro com spin -1/2. O valor obtido para o gap de energia entre essas duas bandas é de 1.3 eV, e corresponde à diferença de energia entre o maior orbital ocupado e o menor orbital desocupado (HOMO-LUMO). Esta faixa de energia é comumente denominada banda proibida ou “bandgap”. Outro fato é que a partir dos dados mostrados na figura 14 seria possível obtermos a densidade de estados como sendo uma projeção das bandas de valência e condução sobre o eixo  $E_k$ .

É importante ressaltarmos que para a solução estática não dimerizada, isto é ( $u_{n'} - u_n = 0$ ) o gap é nulo, fazendo com que a cadeia assumira um comportamento metálico. Entretanto, para os parâmetros que utilizamos, a solução convergiu naturalmente para um solução dimerizada, indicando que este estado é o que melhor representa o estado fundamental para uma cadeia real de poliacetileno. A largura do bandgap obtido foi de 1.3 eV e é suficientemente pequeno tal que a cadeia se comporta como um semicondutor. Este mesmo resultado foi obtido por [Stafström e Chao \(1984\)](#).

#### 3.3.1 Portadores de Cargas do Tipo Pólaron

Analisando o caso no qual um elétron possa ser removido da cadeia, vimos no capítulo 2 que o gap tende naturalmente a aumentar, entretanto, em nossas simulações a largura do bandgap obtido (ver figura 15) para o poliacetileno quando um elétron é removido foi menor, 0.8 eV. Este fato sugere que a remoção da carga deforma a cadeia

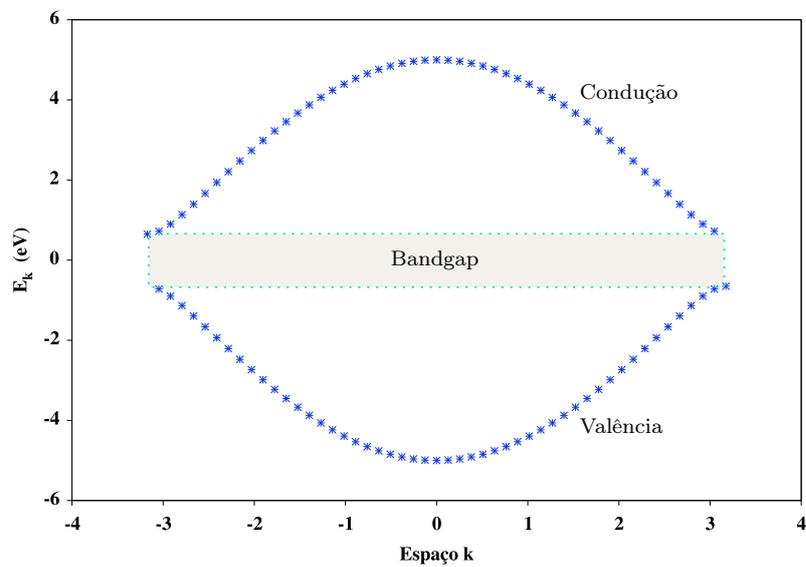


Figura 14 – Representação da primeira zona de Brillouin para a relação de dispersão em função do vetor de onda numa cadeia *trans*-poliacetileno dimerizada.

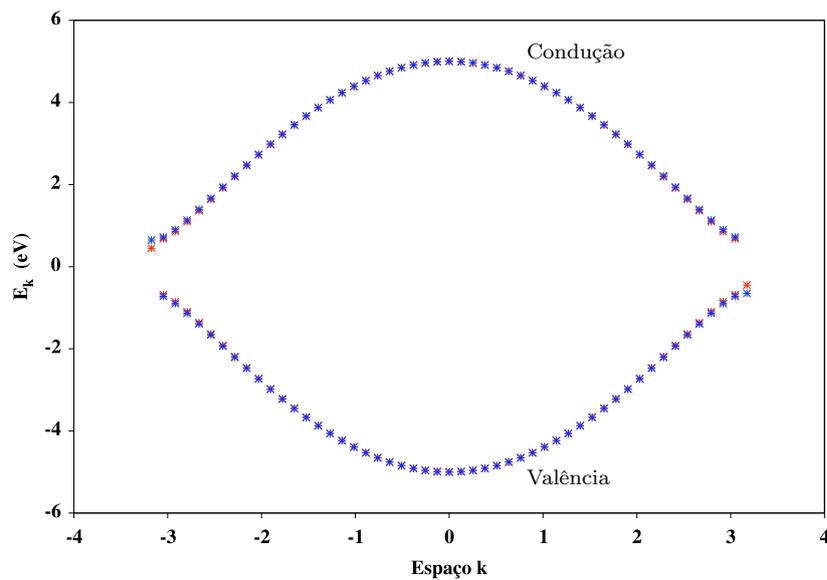


Figura 15 – A largura da banda proibida da curva em azul (estado fundamental) é de 1.3 eV enquanto a largura da banda proibida da curva em vermelho (estado excitado) é de 0.8 eV, conseqüentemente  $\Delta E = 0.5$  eV.

localmente e esta deformação por sua vez leva possivelmente a uma redução no gap ao invés de um aumento como era esperado.

Segundo [Bredas e Street \(1985\)](#), se a rede é distorcida em torno da carga (“buraco” que fica após a remoção do elétron) e o gap é reduzido em valor  $\Delta E$  em relação ao estado não excitado, pode-se associar à deformação da rede e a redução na largura do gap à uma quase-partícula denominada pólaron<sup>2</sup>. Deste modo, diferente do estado não excitado mostrado na figura 14, espera-se que a estrutura de bandas para o estado excitado da cadeia contenha estados eletrônicos na região do bandgap. O que de fato pode ser verificado na figura 15, onde mostramos através da curva em vermelho, sobreposta pela curva em azul, a pequena redução ocorrida na estrutura de banda em razão de novos estados eletrônicos surgirem no interior do bandgap (pontos em vermelho próximos a banda de condução e valência mostrados na figura 15).

Para melhor visualizarmos a deformação da rede provocada pela carga, nas figuras 16 e 17 mostramos os deslocamentos relativos obtidos para os sítios vizinhos e a densidade de média para a distribuição de cargas ao longo da cadeia, respectivamente. Nota-se portanto a formação de um pólaron sobre a rede de poliacetileno, cuja localização está compreendida aproximadamente entre os  $70^{nt}$  e  $80^{nt}$  sítios. Estes resultados foram obtidos por meio do cálculo da densidade média de carga  $\bar{\rho}_n$  determinada a partir da densidade de carga  $\rho_n$ , e do parâmetro de ordem  $\bar{u}_n$ , dados por

$$\rho_n = \sum_{k,s} |\Psi_{k,s}(n)|^2 \quad (3.18)$$

$$\bar{\rho}_n = 1 - \frac{\rho_{n-1} + 2\rho_n + \rho_{n+1}}{4} \quad (3.19)$$

$$\bar{u}_n = (-1)^n \frac{u_{n-1} - 2u_n + u_{n+1}}{4}, \quad (3.20)$$

de acordo com [Lima e Silva \(2006\)](#).

Como a capacidade da carga deformar a rede está associada à constante de acoplamento elétron-fônon, isto é, ao quanto a carga está presa à rede, podemos então definir a energia de ligação do pólaron como

$$E_{pol} = \Delta E - E_{dis}, \quad (3.21)$$

onde  $\Delta E$  é a redução da largura de banda provocada pela retirada ou colocação de elétron na rede, e  $E_{dis}$  corresponde à energia de distorção da rede (energia elástica). Portanto,

<sup>2</sup> Quase-partícula de carga  $\pm 1/2$  e spin  $\pm 1/2$  associada à distorção da rede em volta da carga e presença de estados eletrônicos localizados no interior do bandgap ([BREDAS; STREET, 1985](#)).

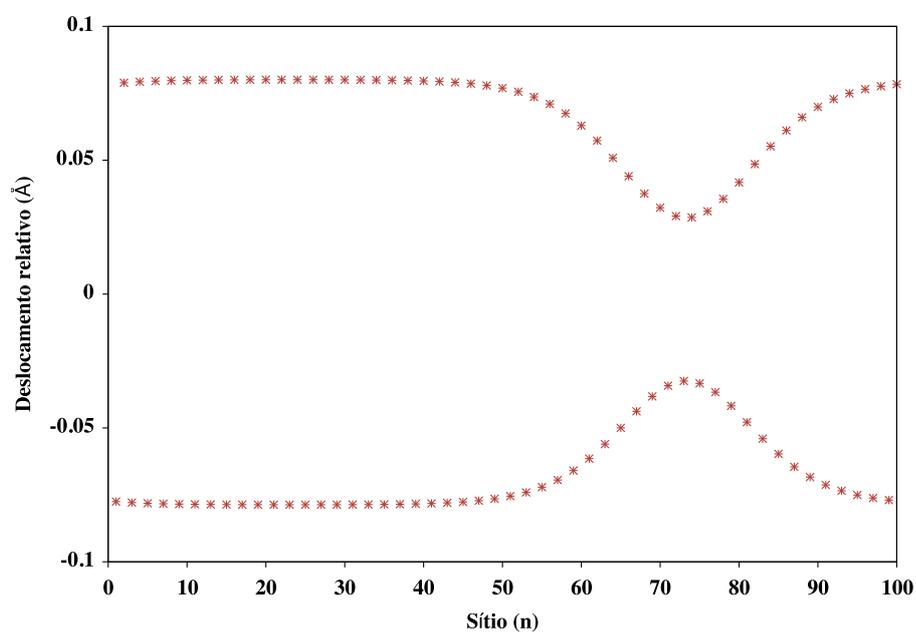


Figura 16 – Deslocamento relativo entre sítios vizinhos.

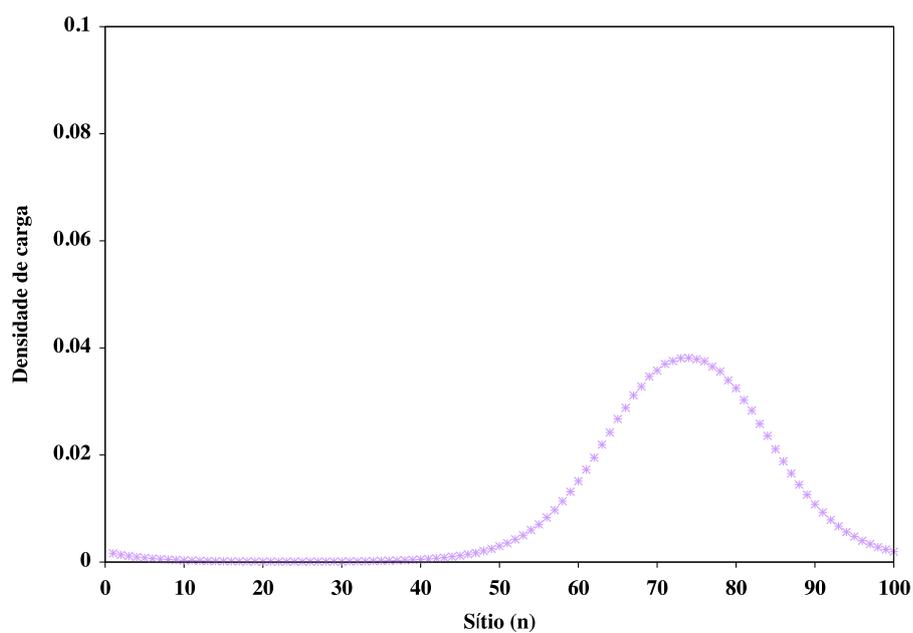


Figura 17 – Densidade de distribuição de carga sobre os  $N = 100$  sítios.

esperamos que para um determinado valor de constante elástica ( $K$ ), se aumentarmos o valor da constante de acoplamento elétron-fônon ( $\alpha$ ) teremos uma densidade de carga ainda mais localizada, implicando em um pólaron fortemente ligado à rede. Este caso é mostrado na figura 18, onde a simulação foi realizada com  $\alpha = 5.1 \text{ eV/\AA}$ . De maneira análoga, se para um  $K$  fixo o valor de  $\alpha$  for reduzido, teremos uma carga mais delocalizada e conseqüentemente um pólaron menos preso à rede. Por fim, a localização e delocalização do pólaron, bem como a estabilidade desse tipo de quasi-partícula no sistema está, no mínimo, condicionada aos valores das constantes  $K$  e  $\alpha$ .

Para o casos do poliacetileno essas duas grandezas possuem valores bem conhecidos na literatura, entretanto, para o siliceno essas constantes parecem não terem valores bem definidos do ponto de vista experimental. Por outro lado, os estudos de [Sahin et al. \(2009\)](#), [Qin et al. \(2012\)](#) e [John e Merlin \(2016\)](#), todos eles consistentes, indicam que o valor da constante elástica para o siliceno é aproximadamente  $3.87 \text{ eV/\AA}^2$ . Quanto ao valor da constante de acoplamento elétron-fônon, os estudos de [Yan et al. \(2013\)](#) sugere que ela seja 50 % menor que a do grafeno, que normalmente é considerada a mesma do poliacetileno, [Silva et al. \(2018\)](#). Embora não se trate precisamente da constante elétron-fônon mencionada neste trabalho, optamos por fazer simulações com diversos valores de acoplamento para o siliceno a fim de obtermos uma discussão mais ampla acerca da solução estática.

Tendo em vista que já mostramos as ideias chaves para a construção e solução numérica do modelo SSH, passemos então a discutir a solução estática para o siliceno.

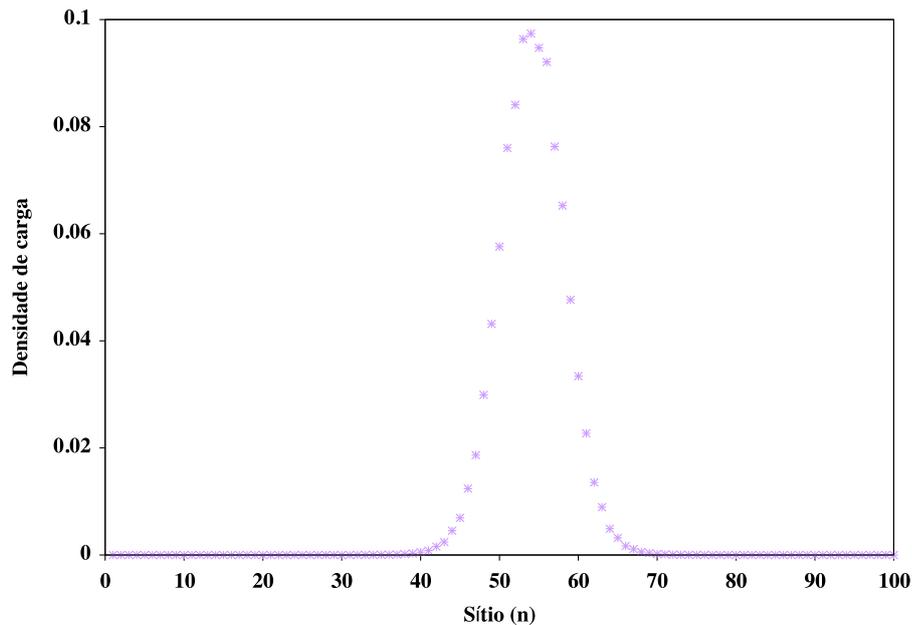


Figura 18 – Densidade de distribuição de carga sobre os  $N = 100$  sítios para  $K = 21 \text{ eV/\AA}^2$  e  $\alpha = 5.1 \text{ eV/\AA}$ .

## 4 SILICENO – RESULTADOS DA SOLUÇÃO ESTÁTICA

Como vimos no caso do poliacetileno, a interação de um átomo com seus vizinhos leva à formação de bandas. A largura do bandgap determina propriedades eletrônicas intrínsecas do material. Sendo assim, neste capítulo apresentamos os primeiros passos em direção à análise da solução estática para nanofitas de siliceno.

Na seção a seguir, apresentamos o modelo SSH adaptado para sistemas bi-dimensionais. O programa escrito em FORTRAN utilizado para realização do processo de auto-consistência e obtenção dos resultados que serão mostrados neste capítulo, foi desenvolvido por um grupo de professores do Instituto de Física da Universidade de Brasília, e embora o programa tenha sido direcionado ao estudo de sistema orgânicos, nossa intenção é, de alguma forma, testá-lo em outros sistemas tal como as nanofitas de silício que, como já discutido, apresentam grande similaridade com as nanofitas de grafeno.

Para iniciarmos nosso estudo, restringimos as nanofitas de siliceno ao tipo armchair. Não há razões especiais para isso, senão simplificar nossas primeiras análises.

### 4.1 MODELO SSH BIDIMENSIONAL

O modelo SSH bidimensional é construído da mesma forma que a descrita no capítulo anterior, entretanto com maior grau de liberdade, e neste caso, a integral hopping é dada por

$$t_{i,j} = t_0 - \alpha\eta_{i,j}, \quad (4.1)$$

onde  $\eta_{i,j}$  são pequenas alterações nos comprimentos de ligação entre os átomos de silício mostrados na figura 19. Analogamente, o hamiltoniano SSH (3.5) será dado por

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_{i,j} c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + t_{i,j}^* c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(\eta_{i,j})^2 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{M}, \quad (4.2)$$

e a equação de Euler-Lagrange é reescrita como

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\eta}_i} \right) - \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \eta_i} \right) = 0 \quad (4.3)$$

cujo valor esperado será dado por

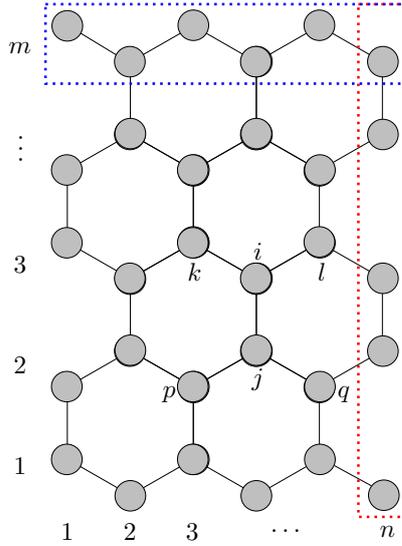


Figura 19 – Representação esquemática de uma nanofita armchair de siliceno.  $j$ ,  $k$ , e  $l$  são os três primeiros vizinhos do átomo  $i$ .  $n$  e  $m$  definem a largura e comprimento da nanofita, respectivamente.

$$\langle L \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(\eta_{i,j})^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha \eta_{i,j}) B_{i,j}, \quad (4.4)$$

onde

$$B_{i,j} \equiv \sum_{k,s} \langle \Psi_{k,s}(i, t) | \Psi_{k,s}(j, t) \rangle. \quad (4.5)$$

Da mesma forma que para o caso do poliacetileno, as equações para o caso bidimensional são análogas. A diferença é que trocamos as coordenadas de dimerização ( $\eta_{i,j}$ ) e os índices relacionados aos primeiros vizinhos, conforme mostrado na figura 19. Por outro lado, devem ser feitas mudanças consideráveis no programa utilizado nas simulações em relação ao caso do poliacetileno, tendo em vista que cada átomo Si, exceto os pares de átomos situados nas bordas laterais das nanofitas que só apresentam duas ligações, possui ao menos três ligações com seus vizinhos  $j$ ,  $k$ , e  $l$  mostrados na figura 19. Assim,  $\eta_{i,j}$  deve compreender todas as as ligações com seus vizinhos.

Contudo, considerando novamente o caso estático,  $P_i = 0$ , podemos construir a lagrangeana (4.3) para a variável  $\eta$  do sítio  $i$ , por meio de uma projeção no plano horizontal (x) e vertical (y), [Silva \(2018\)](#). Supondo por exemplo que  $\eta_i^x$  e  $\eta_i^y$  são as componentes do vetor deslocamento  $\eta_i$  do  $i$ -ésimo sítio mostrado na figura 19, e analogamente  $\eta_j^x$  e  $\eta_j^y$  como

componentes do vetor posição do átomo  $j$ . Segundo, Sakai e Terai (2019) o valor esperado da lagrangeana (4.4) associada ao  $i$ -ésimo sítio será

$$\langle L_i \rangle = -\frac{K}{2} \sum_{i'} (\eta_{i,i'})^2 + \sum_{i'} (t_0 - \alpha \eta_{i,i'}) B_{i,i'},$$

onde trocamos o índice  $j$  por  $i'$  assumindo que  $i'$  contempla os três sítios vizinhos  $(j,k,l)$  ao sítio  $i$ . Em termos da projeção do movimento no plano  $xy$ , teremos

$$\begin{aligned} \langle L_i \rangle &= -\frac{K}{2} \sum_{i'} [(\eta_{i'}^x - \eta_i^x) e_{i,i'}^x + (\eta_{i'}^y - \eta_i^y) e_{i,i'}^y]^2 \\ &+ \sum_{i'} \left\{ t_0 - \alpha [(\eta_{i'}^x - \eta_i^x) e_{i,i'}^x + (\eta_{i'}^y - \eta_i^y) e_{i,i'}^y] \right\} B_{i,i'}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Na equação acima  $e_{i,i'}^x$  e  $e_{i,i'}^y$  são, respectivamente, componentes  $x$  e  $y$  de um vetor unitário  $\mathbf{e}_i = (e_{i,i'}^x, e_{i,i'}^y)$  apontando do sítio  $i$  para o sítio  $i'$ . Importante notar que o termo entre  $[ ]$  representa uma variável de ligação equivalente a  $\eta_{i,i'}$  cujas componentes podem ser obtidas calculando-se  $\partial \langle L_i \rangle / \partial \eta_i$ , assim

$$\frac{\partial \langle L_i \rangle}{\partial \eta_i} = -K \sum_{i'} [(\eta_{i'}^x - \eta_i^x) e_{i,i'}^x + (\eta_{i'}^y - \eta_i^y) e_{i,i'}^y] + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \quad (4.7)$$

que fornece as duas componentes  $\eta_i^x$  e  $\eta_i^y$ :

$$-K \sum_{i'} \left\{ [(\eta_{i'}^x - \eta_i^x) e_{i,i'}^x + (\eta_{i'}^y - \eta_i^y) e_{i,i'}^y] + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right\} e_{i,i'}^x \quad (4.8)$$

e

$$-K \sum_{i'} \left\{ [(\eta_{i'}^x - \eta_i^x) e_{i,i'}^x + (\eta_{i'}^y - \eta_i^y) e_{i,i'}^y] + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right\} e_{i,i'}^y. \quad (4.9)$$

De maneira análoga podemos construir essas mesmas equações a partir do valor esperado da lagrangeana para um sítio  $j$ . Neste caso,

$$-K \sum_{j'} \left\{ [(\eta_{j'}^x - \eta_j^x) e_{j,j'}^x + (\eta_{j'}^y - \eta_j^y) e_{j,j'}^y] + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right\} e_{j,j'}^x \quad (4.10)$$

e

$$-K \sum_{j'} \left\{ \left[ (\eta_{j'}^x - \eta_j^x) e_{j,j'}^x + (\eta_{j'}^y - \eta_j^y) e_{j,j'}^y \right] + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right\} e_{j,j'}^y. \quad (4.11)$$

Onde os sobrescritos  $x$  e  $y$  que indicam as componentes horizontais e verticais dos deslocamentos  $\eta_j$ , bem como do vetor unitário  $\mathbf{e}_{j,j'}$  foram mantidos.

Agora, podemos converter a notação das equações de movimento de um sítio para uma notação em termos de suas respectivas ligações. Subtraindo a equação (4.10) da equação (4.8) e multiplicando por  $e_{i,j}^x$ , obtemos

$$\left[ K \sum_{j'} \left( \eta_{j,j'} + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right) e_{j,j'}^x - K \sum_{i'} \left( \eta_{i,i'} + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right) e_{i,i'}^x \right] e_{i,j}^x. \quad (4.12)$$

Analogamente se subtrairmos a equação (5.1) da equação (4.9) e multiplicarmos por  $e_{i,j}^y$ , teremos

$$\left[ K \sum_{j'} \left( \eta_{j,j'} + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right) e_{j,j'}^y - K \sum_{i'} \left( \eta_{i,i'} + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right) e_{i,i'}^y \right] e_{i,j}^y. \quad (4.13)$$

Somando as equações (4.12) e (4.13), finalmente obtemos

$$\begin{aligned} & K \left[ \sum_{j'} \left( \eta_{j,j'} + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right) e_{j,j'}^x - \sum_{i'} \left( \eta_{i,i'} + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right) e_{i,i'}^x \right] e_{i,j}^x \\ & + \left[ \sum_{j'} \left( \eta_{j,j'} + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right) e_{j,j'}^y - \sum_{i'} \left( \eta_{i,i'} + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right) e_{i,i'}^y \right] e_{i,j}^y \end{aligned} \quad (4.14)$$

Se considerarmos o sítio  $i$  mostrado na figura 19, podemos explicitar os valores das componentes  $x$  e  $y$  dos vetores unitários. Portanto, para o sítio  $i$  temos  $e_{i,j}^x = 0$  e  $e_{i,j}^y = 1$ , e assim a expressão (4.14) se reduz a

$$K \left[ \sum_{j'} \left( \eta_{j,j'} + \frac{\alpha}{K} B_{j,j'} \right) e_{j,j'}^y - \sum_{i'} \left( \eta_{i,i'} + \frac{\alpha}{K} B_{i,i'} \right) e_{i,i'}^y \right] e_{i,j}^y. \quad (4.15)$$

Abrindo os somatório para todos os primeiros vizinhos de  $i$  e  $j$ , obtemos as seguinte componentes  $y$  para os vetores unitários:  $e_{i,l}^y = e_{i,k}^y = -1/2$  e  $e_{j,p}^y = e_{j,q}^y = 1/2$ . Substituindo esses valores na expressão acima, obtemos

$$\frac{K}{2}(\eta_{i,l} + \eta_{i,k} + \eta_{j,p} + \eta_{j,q} - 4\eta_{i,j}) + \frac{\alpha}{2}(B_{i,l} + B_{i,k} + B_{j,p} + B_{j,q} - 4B_{i,j}). \quad (4.16)$$

Esta é portanto a mesma expressão obtida por [Cunha et al. \(2016a\)](#). Por fim, se igualarmos este termo a zero, pois estamos considerando o caso estático, teremos:

$$\eta_{i,j} = \frac{1}{4}(\eta_{i,l} + \eta_{i,k} + \eta_{j,p} + \eta_{j,q}) + \frac{\alpha}{4K}(B_{i,l} + B_{i,k} + B_{j,p} + B_{j,q} - 4B_{i,j} + hc), \quad (4.17)$$

que dá o valor do deslocamento relativo à ligação entre dois átomos de silício dispostos numa rede hexagonal de siliceno. Nota-se que a expressão obtida é consistente com o modelo tight-binding, tendo em vista que apenas ligações vizinhas aparecem na equação (4.17). Na figura 20 ilustramos as ligações que contribuem para a mudança no comprimento de ligação entre os sítios  $i$  e  $j$ .

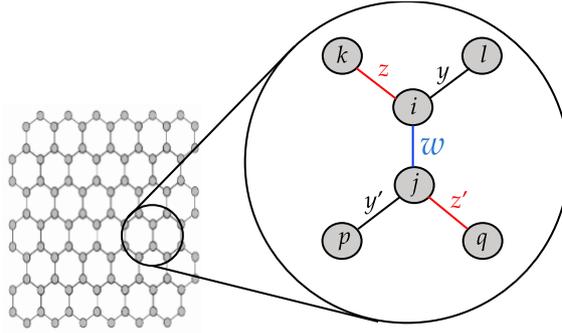


Figura 20 – Ilustração das ligações  $y$ ,  $y'$ ,  $z$  e  $z'$  que contribuem para a dimerização da ligação  $w$  entre os sítios  $i$  e  $j$ .

Deve-se perceber que a partir da equação (4.14) é possível obtermos equações análogas à equação (4.17) para as ligações  $y$  e  $z$  mostradas na figura 20, bastando para isso somente substituir as componentes correspondentes aos vetores unitários na equação (4.14).

Portanto, atribuindo o conjunto de valores  $\{\eta_{i,j}\}$  iniciais, podemos diagonalizar o hamiltoniano (4.2) em seguida determinar as novas coordenadas por meio da equação (4.17) e repetir o processo de auto-consistência descrito no capítulo anterior.

A seguir mostramos alguns resultados das simulações, obtidos para nanofitas armchair de siliceno. Por questão de conveniência, começaremos analisando o comportamento do bandgap em função da largura das nanofitas, pois além de permitir caracterizá-las como condutoras, semicondutoras ou isolantes, um mecanismo de controle do gap seria de grande importância para o uso de nanofitas como dispositivos eletrônicos.

## 4.2 GAP X LARGURA DAS NANOFITAS

Antes, é necessário sintetizar alguns valores de parâmetros básicos usado no modelo SSH. Neste caso, usamos os valores geralmente aceitos para o siliceno. Segundo [Liu, Jiang e Yao \(2011\)](#)  $t_0 = 1.08$ , e  $K = 3.87 \text{ eV}/\text{Å}^2$  de acordo com [Sahin et al. \(2009\)](#), [Qin et al. \(2012\)](#) e [John e Merlin \(2016\)](#). Consideramos ainda o acoplamento elétron-fônon  $\alpha = 0.5 \text{ eV}/\text{Å}$  e nanofitas com comprimento fixo  $m = 60$ . Então, gradualmente aumentamos a largura da nanofitas de  $n = 4$  a  $n = 15$ . Em todas as simulações usamos condições de contorno periódica ao longo da direção vertical para evitar efeitos de borda. Além disso, para facilitar a análise dos resultados, classificaremos as nanofitas de comprimento e largura ( $n \times m$ ) em três tipos. As nanofitas  $6 \times 60$ ,  $9 \times 60$ ,  $12 \times 60$  e  $15 \times 60$  serão designadas família  $3P$ . As nanofitas  $4 \times 60$ ,  $7 \times 60$ ,  $10 \times 60$  e  $13 \times 60$  serão chamada de família  $3P + 1$ , e finalmente, nanofitas  $5 \times 60$ ,  $8 \times 60$ ,  $11 \times 60$  e  $14 \times 60$  serão denominadas família  $3P + 2$ , onde  $P$  é um número inteiro positivo. Esta notação é muito comum na literatura, ([CAHANGIROV et al., 2009](#)) e ([DING; NI, 2009](#)).

Na figura 21, mostramos que a variação do bandgap com  $n$  tem um comportamento oscilatório. A família  $3P + 2$  são metais, enquanto as famílias  $3P$  e  $3P + 1$  indicam ser semicondutores. O bandgap da família  $3P$  é ligeiramente menor que o da família  $3P + 1$ . A oscilação nos três bandgaps mostra ser similar a do grafeno, assim pode ser explicada pelas mesmas razões, que segundo [Barone, Hod e Scuseria \(2006\)](#), estaria relacionada ao ângulo de quiralidade.

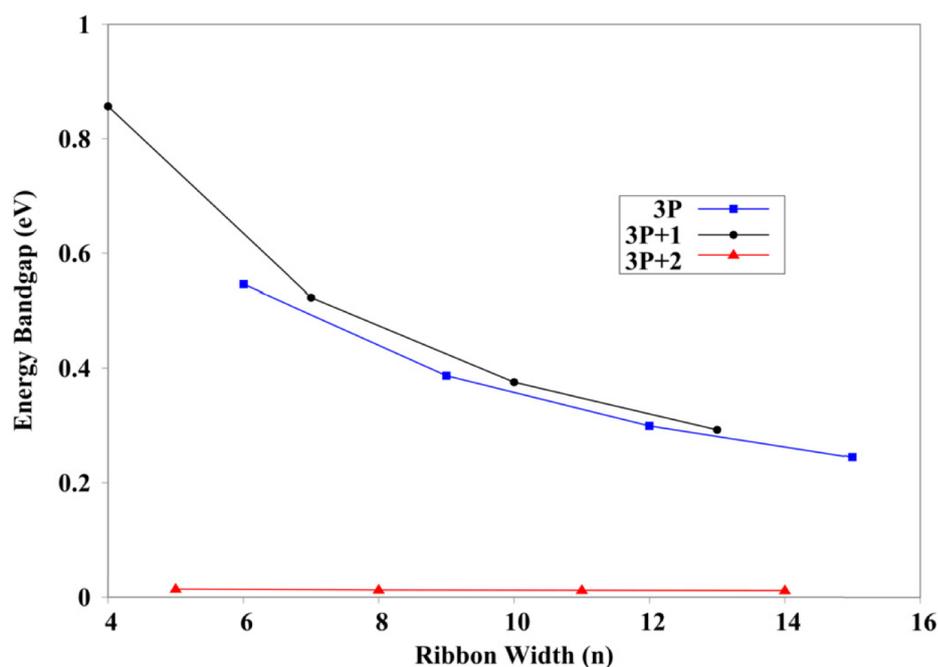


Figura 21 – Variação do gap de energia em função da largura das nanofitas com um acoplamento elétron-fônon fixo e igual a  $0.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , e nanofitas de comprimento  $m = 60$ , [da Silva et al. \(2019\)](#).

Portanto, a variação do bandgap em nanofitas armchair de siliceno é inversamente proporcional à largura e exibe um comportamento metálico ou semiconductor dependendo da largura. Resultados semelhante foram obtidos por [Trivedi, Srivastava e Kurchania \(2014\)](#) e [Aghaei e Calizo \(2015\)](#), onde reportam um bandgap de aproximadamente 0.57, 0 e 0.33 eV para nanofitas de largura  $n = 7, 8$  e  $9$ , respectivamente. Os valores obtidos em nossas simulações foram 0.52, 0 e 0.58 eV para  $\alpha = 0.5$  eV/Å, como mostrado na figura 21. Por outro lado, fazendo  $\alpha = 0.9$  eV/Å, os resultados são 0.57, 0.01 e 0.41 eV, o que sugere que enquanto o bandgap é reduzido com a largura das nanofitas, ele tende a aumentar conforme  $\alpha$  também aumenta. Na seção a seguir faremos uma breve análise acerca do comportamento do gap em função da constante de acoplamento.

### 4.3 GAP X ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON

Para analisar a influência do acoplamento elétron-fônon no bandgap, mostramos na figura 22 as curvas correspondente as nanofitas de larguras  $3P = 6$ ,  $3P + 1 = 7$  e  $3P + 2 = 8$ , todas com comprimento  $m = 60$ , e  $\alpha$  variando de 0.1 a 2.0 eV/Å.

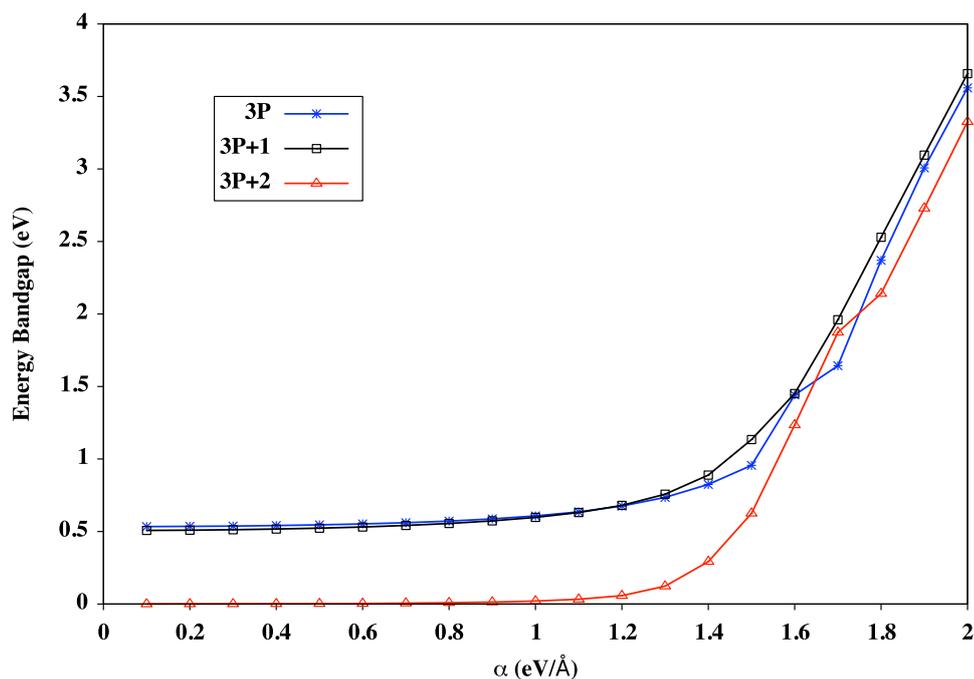


Figura 22 – Variação do gap de energia em função do acoplamento elétron-fônon para nanofitas  $3P = 6$ ,  $3P + 1 = 7$  e  $3P + 2 = 8$ , e comprimento  $m = 60$ , [da Silva et al. \(2019\)](#).

A escolha dos valores de  $\alpha$  foi feita levando em consideração o seguinte fato: No grafeno o comprimento das ligações C–C é, como dito anteriormente cerca de  $d = 1.42$  Å, [Su, Schrieffer e Heeger \(1980\)](#), enquanto no siliceno temos um comprimento de ligação Si–Si igual a 2.24 Å ([PADOVA et al., 2010](#)). Assim, a “overlap” entre os orbitais de valência

de sítios vizinhos é menor no siliceno, resultando em um acoplamento elétron-fônon menor que do grafeno, que é de  $4.1 \text{ eV}/\text{Å}$  (SU; SCHRIEFFER; HEEGER, 1980).

Note-se portanto, que para  $\alpha$  menor que  $1.3 \text{ eV}/\text{Å}$  o bandgap é aproximadamente constante nos três casos, figura 22. Ondes as curvas para os bandgaps são ligeiramente aumentadas ou reduzidas conforme  $\alpha$  aumenta ou diminui. A partir de  $1.3 \text{ eV}/\text{Å}$  as famílias  $3P$ ,  $3P + 1$  e  $3P + 2$  apresentam gap de energia muito superior aos valores já conhecido na literatura, como os visto em Cahangirov et al. (2009), Trivedi, Srivastava e Kurchania (2014) e Aghaei e Calizo (2015). Resultados similares são obtidos para nanofitas  $3P = (9, 12, 15)$ ,  $3P + 1 = (4, 10, 13)$  e  $3P + 2 = (5, 11, 14)$ , e por fim, mostram que a faixa de  $\alpha$  a ser investigada deve ser menor que  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ .

#### 4.4 DISTRIBUIÇÃO DE CARGAS EM NANOFITAS ARMCHAIR DE SILICENO

Uma vez definido os valores de  $\alpha$  para os quais temos bandgaps semelhantes aos da literatura, podemos agora investigar o caso no qual um elétron é removido do sistema, bem como os efeitos de polarização que surgem em torno da carga (buraco), pois como a capacidade da carga deformar a rede localmente depende do acoplamento elétron-fônon e da constante elástica, espera-se que para um dado valor de  $K$  os efeitos de polarização aumentem a medida que  $\alpha$  também aumenta, e portanto possa haver formação de pólarons.

A solução auto consistente obtida para a densidade média de distribuição de cargas em nanofitas de larguras  $3P + 1 = 4$  é mostrada na figura 23.

Neste caso, os resultados mostram que  $\alpha$  entre  $0.5$  e  $0.75 \text{ eV}/\text{Å}$  a densidade média de distribuição de carga é uniforme ao longo das nanofitas, embora a intensidade seja maior na borda. Por outro lado, quando  $\alpha$  é igual  $1.0$ ,  $1.25$  e  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , a densidade média de carga é localizada numa região mais restrita da rede e assim pode levar a formação de um pólon. Além disso, pode-se notar que a distribuição de carga é similar a do grafeno, mas com menor intensidade devido ao maior comprimento da ligações e pequeno overlap entre os orbitais  $p_z$ .

Para nanofitas  $3P = 6$  e  $3P + 2 = 8$ , resultados similares foram obtidos. Para o caso ( $3P = 6$ ), a distribuição de carga é localizada apenas quando  $\alpha = 1.25$  e  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , sendo mais localizada quando  $\alpha = 1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , como mostra a figura 24.

Para o último caso ( $3P + 2$ ), a localização da carga ocorre somente quando  $\alpha = 1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , como mostrado a figura 25.

Nos três casos mostrados aqui, vemos que as nanofitas tendem a apresentar comportamento metálico se  $\alpha$  é pequeno. Desta forma, os portadores de carga são distribuídos como um gás de elétrons (gás de Fermi). Indicam ainda a faixa de  $\alpha$  para qual temos

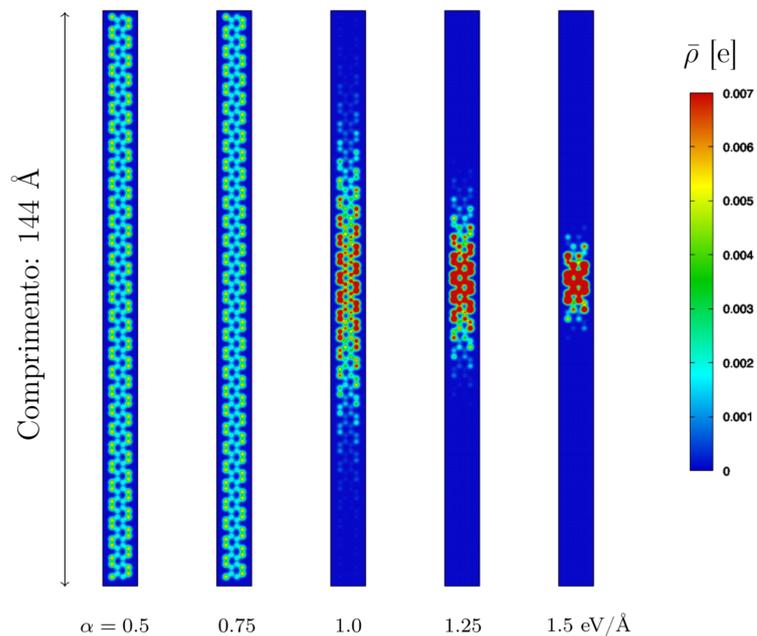


Figura 23 – Densidade média de distribuição de carga em função da constante de acoplamento elétron-fônon em nanofitas  $3P + 1 = 4$ , da Silva et al. (2019).

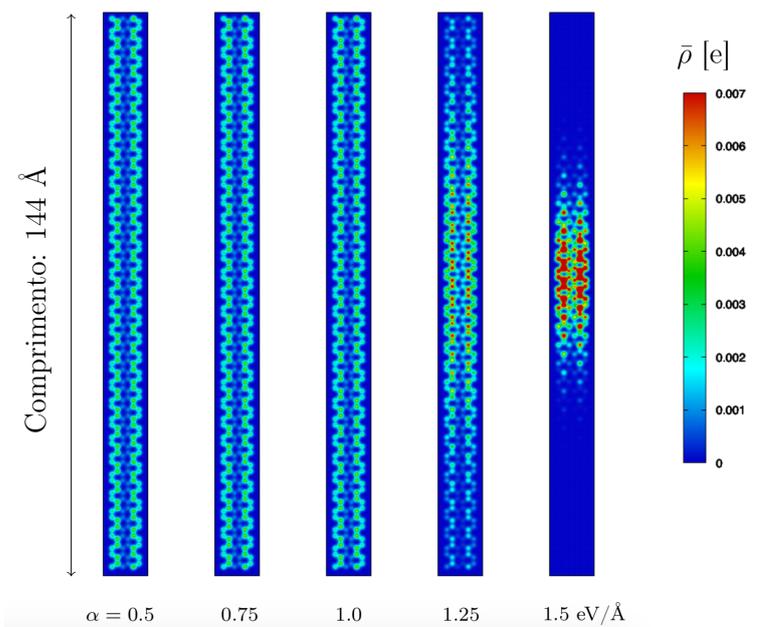


Figura 24 – Densidade média de distribuição de carga em função da constante de acoplamento elétron-fônon em nanofitas  $3P = 6$ , da Silva et al. (2019).

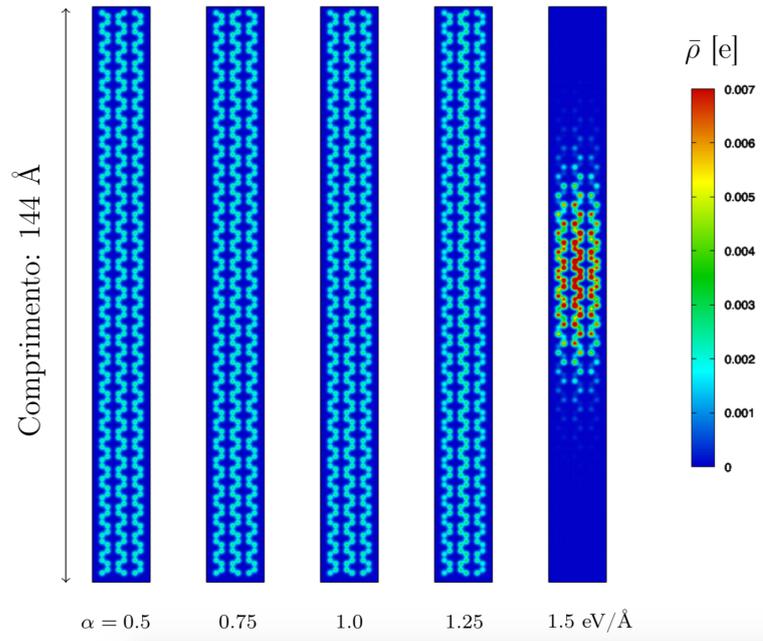


Figura 25 – Densidade média de distribuição de carga em função da constante de acoplamento elétron-fônon em nanofitas  $3P + 2 = 8$ , da Silva et al. (2019).

concentração de carga nas nanofitas e possível formação de pólarons. Percebe-se também que, a medida que a largura ( $n$ ) aumenta, há uma redução nos valores de  $\alpha$  para quais temos um possível pólaron. Por exemplo, para  $4 \times 60$ , vimos que três valores de  $\alpha$  sugere a formação de pólaron, entretanto, nas nanofitas  $6 \times 60$  e  $8 \times 60$ , tivemos apenas dois e um valores, respectivamente, sugerindo portanto, que façamos uma análise sobre a densidade de distribuição de carga em função da largura e comprimento das nanofitas.

Na figura 26 é mostrado os resultados obtidos em nossas simulações para nanofitas de larguras fixas em  $n = 4$  ( $3P + 1 = 4$ ) e comprimento  $m$  variando de 30 a 70, e  $\alpha = 1.0$  eV/Å. Nota-se que diferente do resultado mostrado na figura 23, nanofitas de  $3P + 1 = 4$  apresentam um possível pólaron apenas quando  $m > 40$  mesmo que  $\alpha$  seja 1.0 eV/Å. Resultados semelhantes foram obtidos para nanofitas de larguras  $3P = 6$  e comprimento variando de  $m = 70, 90, 120, 150$  e 200, quando na figura 24 não tivemos concentração de carga localizada com  $\alpha = 1.0$  eV/Å, entretanto para este mesmo valor de  $\alpha$  temos concentração de carga localizada se  $m > 150$ , como ilustrado na figura 27.

Portanto, podemos inferir que a largura, o comprimento, bem como o acoplamento elétron-fônon são fatores determinantes para a formação quasi-partículas do tipo pólaron em nanofitas de siliceno, e tendo agora em mente algumas situações nas quais esta condição é satisfeita, podemos passar à análise da dinâmica de cargas em nanofitas de siliceno. Para tanto, começaremos por discutir e apresentar no Capítulo a seguir, o Modelo SSH adaptado no qual um campo elétrico é introduzido.

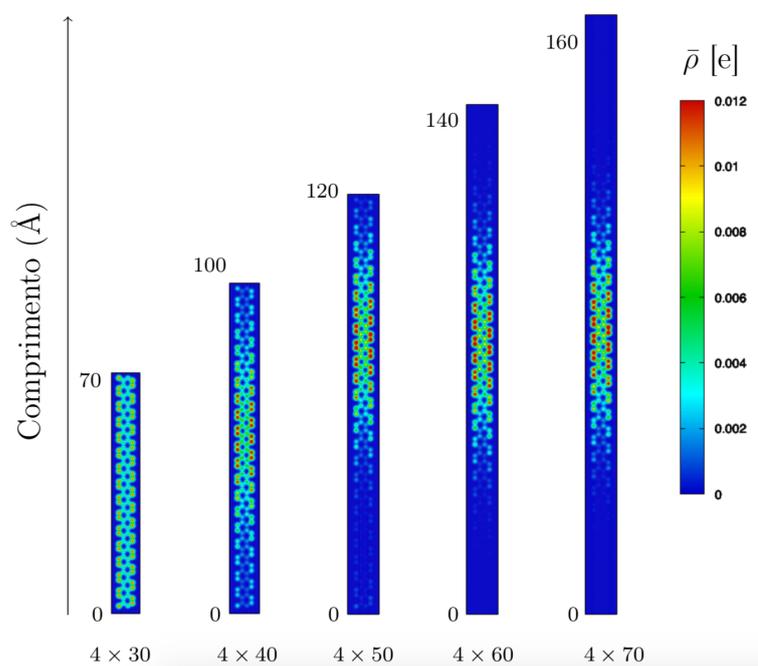


Figura 26 – Densidade média de distribuição de carga em nanofitas de largura  $n = 4$  em função do comprimento  $m = 30, 40, 50, 60$  e  $70$ , onde  $\alpha = 1.0 \text{ eV/\AA}$ , da Silva et al. (2019).

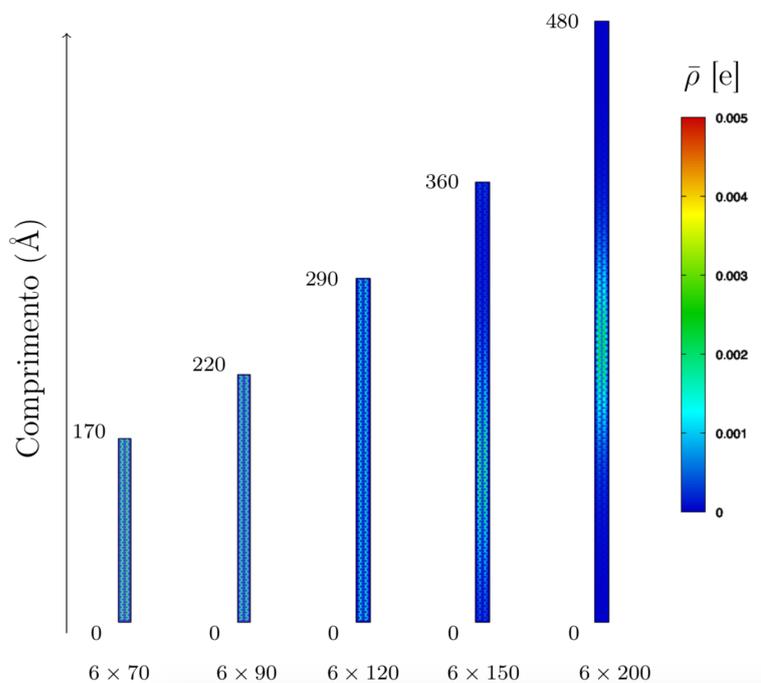


Figura 27 – Densidade média de distribuição de carga em nanofitas de largura  $3P = 6$  em função do comprimento  $m = 70, 90, 120, 150$  e  $200$ , onde  $\alpha = 1.0 \text{ eV/\AA}$ .

## 5 DINÂMICA DE CARGA EM NANOFITA DE SILICENO

### 5.1 HAMILTONIANO SSH ESTENDIDO

Neste capítulo, apresentamos os efeitos provocados na densidade média de distribuição de cargas em nanofitas armchair de siliceno devido à ação um campo elétrico. O campo elétrico é introduzido no hamiltoniano SSH por meio de um potencial vetor, incluído na integral hopping na forma de um fator de fase complexo (substituição de Piers), tal que a condição de periodicidade é mantida, [Ono e Terai \(1990\)](#). Desta forma, o hamiltoniano SSH considerado é

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, s} e^{-i\gamma A_{i,j}} (t_{i,j} c_{i,s}^\dagger c_{j,s} + t_{i,j}^* c_{j,s}^\dagger c_{i,s}) + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(\eta_{i,j})^2 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{P_i^2}{M}, \quad (5.1)$$

Com  $\gamma \equiv ea/\hbar c$ , onde  $e$  é a carga eletrônica,  $a$  o parâmetro de rede e  $c$  a velocidade da luz. O termo  $A_{i,j} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_{i,j}$ , com  $\mathbf{e}_{i,j}$  sendo um vetor unitário apontando do sítio  $j$  para o sítio  $i$ . Usando o vetor potencial vetor dependente do tempo, o campo elétrico será dado por

$$\mathbf{E}(t) = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}(t). \quad (5.2)$$

Para que o campo seja incluído no sistema de forma adiabática e assim evitarmos que apareçam erros numéricos no resultados devido à uma implementação abrupta do campo, o potencial vetor  $\mathbf{A}_{i,j}$  é escolhido da seguinte forma:

$$\mathbf{A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0; \\ -\frac{1}{2}cE \left[ t - \frac{\tau}{\pi} \text{sen} \left( \frac{\pi t}{\tau} \right) \right] & \text{se } 0 \leq t < \tau; \\ -c \left( t - \frac{\tau}{2} \right) & \text{se } \tau \leq t < t_f; \\ -\frac{1}{2}cE \left[ t + t_f - \tau + \frac{\tau}{\pi} \text{sen} \left( \frac{\tau}{\pi} (t - t_f + \pi) \right) \right] & \text{se } t_f \leq t < t_f + \tau; \\ -cEt_f & \text{se } t \geq \tau. \end{cases}$$

Nesta expressão,  $\tau$  é período para que o campo elétrico atue no sistema, e  $t_f$  denota o instante em que o campo elétrico assume seu valor máximo e  $t_f$  é tempo total de simulação, ([CUNHA et al., 2016a](#)).

Para iniciar as simulação dinâmicas, antes é necessário fazermos  $A_{i,j} = 0$  cujos resultados já foram parcialmente discutidos no capítulo anterior. Para um dado conjunto

inicial de coordenadas  $\{\eta_{i,j}\}$  obtivemos as funções de onda correspondentes  $\{\Psi_{k,i}\}$  a partir de do método de auto consistência. Tendo em mãos a solução estática para o sistema, deve-se então procurar como o sistema evoluíra no tempo. Para isso, devemos recorrer à solução da equação de Schrödinger dependente do tempo para as funções de onda eletrônica e da equação de Euler-Lagrange para a rede.

## 5.2 FUNÇÃO DE ONDA ELETRÔNICA: EVOLUÇÃO TEMPORAL

Se admitirmos que  $\Psi_k$  seja a solução eletrônica para o caso estático ( $A_{i,j} = 0$ ) para um tempo ( $t$ ) inicial. A evolução temporal dessa função onda é governada segundo a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial |\Psi_k(t)\rangle}{\partial t} = H |\Psi_k(t)\rangle \quad (5.3)$$

que leva a evolução temporal dada por

$$|\Psi_k(t + \Delta t)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t) \Delta t} |\Psi_k(t)\rangle, \quad (5.4)$$

onde  $H(t)$  é o hamiltoniano eletrônico num dado instante de tempo. Como os auto estados da equação de Schrödinger devem necessariamente formar uma base completa, podemos expandir as funções de onda  $\Psi_k(t)$  na base dos auto estados do Hamiltoniano eletrônico  $|\phi_l(t)\rangle$ , deste modo

$$|\Psi_k(t)\rangle = \sum_l D_{kl} |\phi_l(t)\rangle. \quad (5.5)$$

Aplicando a relação de completeza  $\sum_m |\phi_m(t)\rangle \langle \phi_m(t)|$  na equação acima, obtemos  $D_{kl} = \langle \phi_l(t) | \Psi_k(t) \rangle$ . Substituindo  $D_{kl}$  na equação (5.5), teremos

$$|\Psi_k(t)\rangle = \sum_l \langle \phi_l(t) | \Psi_k(t) \rangle |\phi_l(t)\rangle, \quad (5.6)$$

e portanto a equação (5.4) pode ser reescrita como sendo

$$|\Psi_k(t + \Delta t)\rangle = \sum_l \langle \phi_l(t) | \Psi_k(t) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_l \Delta t} |\phi_l(t)\rangle, \quad (5.7)$$

onde  $\phi_l(t)$  e  $\epsilon_l$  são auto funções e auto valores de um único elétron em um dado tempo  $t$ . A equação (5.7) é então resolvida numericamente de acordo [Lima e Silva \(2006\)](#) por meio da aproximação de Hartree-Fock não restrito dependente do tempo. O intervalo de tempo de  $\Delta t$  é suficientemente pequeno e discreto na escala de tempo eletrônico.

### 5.3 DINÂMICA DA REDE

Para o tratarmos a dinâmica da rede partiremos como de costume da equação de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\eta}_i} \right) = \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \eta_i} \right), \quad (5.8)$$

com

$$\langle L \rangle = \sum_i \frac{P_i^2}{M} - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(\eta_{i,j})^2 + \sum_{\langle i,j \rangle, s} (t_0 - \alpha \eta_{i,j}) B_{i,j}, \quad (5.9)$$

e

$$B_{i,j} \equiv \sum_{k,s} \langle \Psi_{k,s}(i, t) | \Psi_{k,s}(j, t) \rangle. \quad (5.10)$$

O segundo termo à direita da equação (5.8) já fora calculado na seção 4.1. Restando apenas determinarmos o lado esquerdo da que equação (5.8). Segundo [Corben e Stehle \(1994\)](#) se tivermos (não é caso!)

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\eta}_i} = 0, \quad (5.11)$$

que por integração direta resulta em

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\eta}_i} = \nu_i. \quad (5.12)$$

Onde  $\nu_i$  é constante. Em geral, a quantidade  $\partial \langle L \rangle / \partial \dot{\eta}_i$  é denominada componente  $i$  do momento momento  $P_i$ , tal que

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\eta}_i} = P_i, \quad (5.13)$$

Portanto, se a coordenada  $\eta_i$  é ignorável o momento correspondente  $P_i$  é constante. Se o sistema é um sistema natural e as coordenadas são cartesianas<sup>1</sup>, o momento definido pela equação (5.13) assume a mesma forma que  $P_i = M\dot{\eta}_i$ . Desta forma,

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{\eta}_i} = \frac{d}{dt} \left( \frac{M}{2} \sum_i 2\dot{\eta}_i \frac{\partial \dot{\eta}_i}{\partial \dot{\eta}_j} \right) = M\ddot{\eta}_i. \quad (5.14)$$

Considerando o hamiltoniano (5.1), o resultado (4.16) e a equação acima, podemos reescrever o expressão (5.8) como sendo

$$\begin{aligned} M\ddot{\eta}_{i,j} &= \frac{K}{2} (\eta_{i,l} + \eta_{i,k} + \eta_{j,p} + \eta_{j,q} - 4\eta_{i,j}) \\ &+ \frac{\alpha}{2} e^{-i\gamma A_{i,j}} (B_{i,l} + B_{i,k} + B_{j,p} + B_{j,q} - 4B_{i,j} + hc). \end{aligned} \quad (5.15)$$

É importante ressaltar que como descrito na seção 4.1 fizemos aqui uma conversão da equação de movimento da variável  $\eta_i$  para a variável de ligação  $\eta_{i,j}$ . Além disso, não estamos assumindo que os íons reagem instantaneamente com a deformação da nuvem eletrônica em casa passo de tempo. Eles reagem de acordo com suas equações de movimento que depende do valor esperado associado a parte eletrônica num determinado tempo. Não estamos assim, assumindo que está reação seja negligenciável, mas sim permitindo que as equação de movimento digam o quão pequena ela é, (CUNHA et al., 2016b).

## 5.4 DINÂMICA DE UM PÓLARON EM NANOFITAS ARMCHAIR DE SILICENO

Primeiramente, vamos discutir a geração de um pólaron em nanofitas armchair de siliceno (ASiNRs) de largura  $n = 4$  e comprimento  $m = 80$ . Como vimos no seção 4.4 a faixa de acoplamento elétron-fônon para qual há possibilidades de formação de um pólaron é  $\alpha$  igual a 1.0, 1.25 e 1.5 eV/Å. Neste contexto, simulamos a geração de um pólaron nas nanofitas feita por meio da injeção de uma lacuna (remoção de um elétron) para diferentes valores de  $\alpha$ . Além disso, para cada valor de  $\alpha$  aplicamos diferentes intensidades de campo elétrico orientado tão somente no sentido longitudinal da nanofita, isto é, no sentido do comprimento das nanofitas. Começaremos por discutir os resultado das simulações para um campo elétrico de intensidade igual a 0.5 mV/Å, depois 1.0 e 1.5 mV/Å, respectivamente. Em nossas simulações o campo elétrico foi implementado ao sistema de forma adiabática, e ainda, não levamos em conta efeitos de temperatura, isto é, consideramos a temperatura do sistema como sendo o zero absoluto, (ONO; TERAJ, 1990).

<sup>1</sup> Estamos assumindo aqui que as grandezas tais como, posição, velocidade, aceleração e energia cinética dos sítios são bem definidas

### 5.4.1 Constante de Acoplamento $\alpha = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$

Nas figuras 28, 29 e 30 é mostrado a evolução temporal da densidade média de carga para ASiNRs para  $m = 80$  linhas de comprimento e largura  $n = 4$ , ver figura 19, sujeita à um campo elétrico de intensidade máxima igual a 0.5, 1.0 e 1.5  $\text{mV}/\text{Å}$ . Seus valores máximos são atingidos quando o tempo é aproximadamente  $t = 68 \text{ fs}$ . O tempo total de simulação foi de aproximadamente 500 fs.

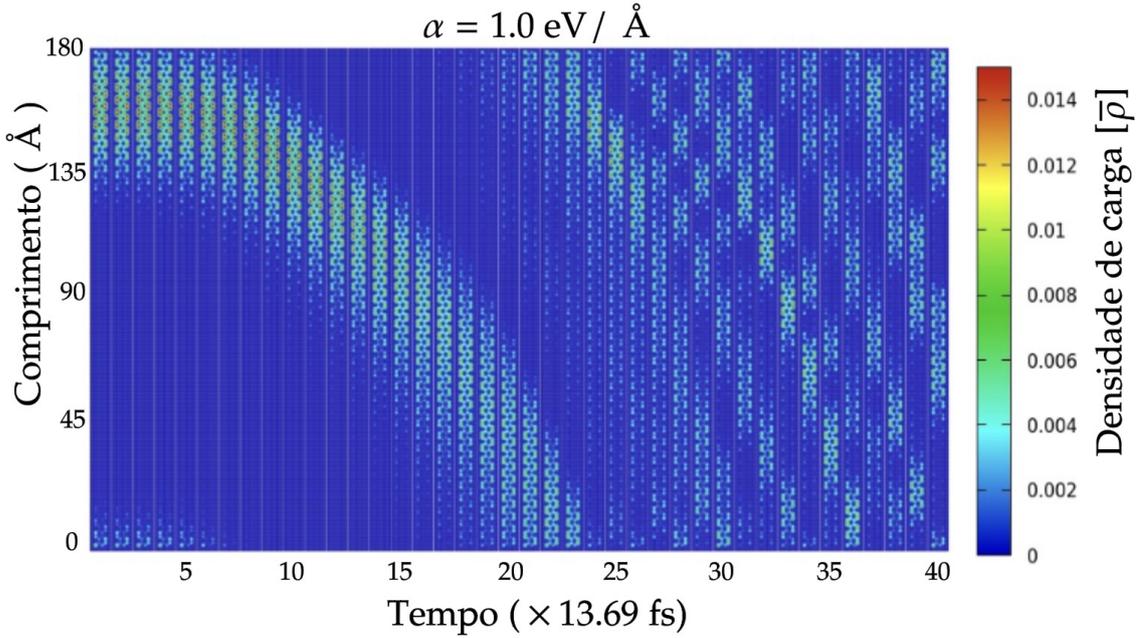


Figura 28 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $0.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ .

Se compararmos a região de localização da carga nos instantes iniciais e instantes finais, nota-se que o grau de delocalização do pólaron aumenta a medida que sua velocidade também aumenta. E a partir de  $t = 340 \text{ fs}$  ocorre aparentemente uma descaracterização do pólaron, tendo em vista o centro de carga passa a ser indistinguível. Conforme relatado por [Abreu et al. \(2016\)](#), no caso do grafeno em um curto período de tempo a velocidade do pólaron tende a manter-se constante (velocidade de saturação) e o excesso de energia imposta pelo campo elétrico é dissipada na forma de vibrações na rede. Desta forma, a figura 28 indica portanto, um comportamento mais instável para o pólaron no siliceno do que no grafeno, uma vez que a quasi-partícula parece se descaracterizar antes que a velocidade de saturação seja alcançada. Por outro lado, nas figuras 29 e 30 percebe-se que o grau de delocalização do pólaron para ser reduzido com o aumento do campo elétrico.

Estes primeiros resultado seria de certa forma já esperado devido aos valores da constante elástica e acoplamento elétron-fônon em nanofitas de siliceno serem menores.

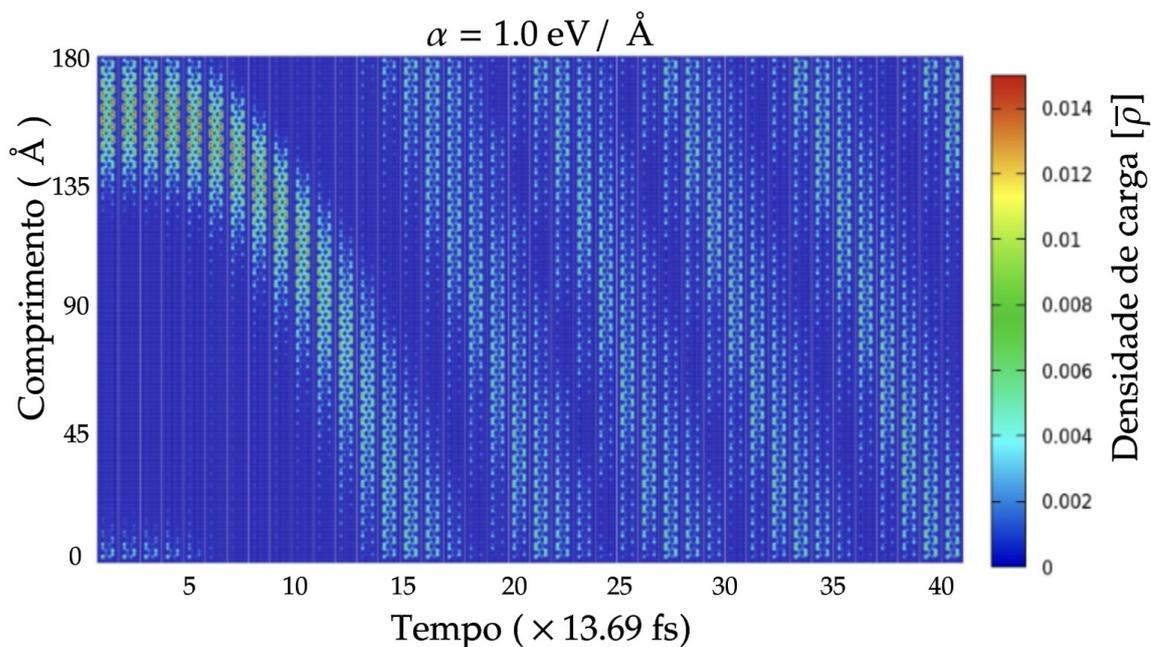


Figura 29 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $1.0 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ .

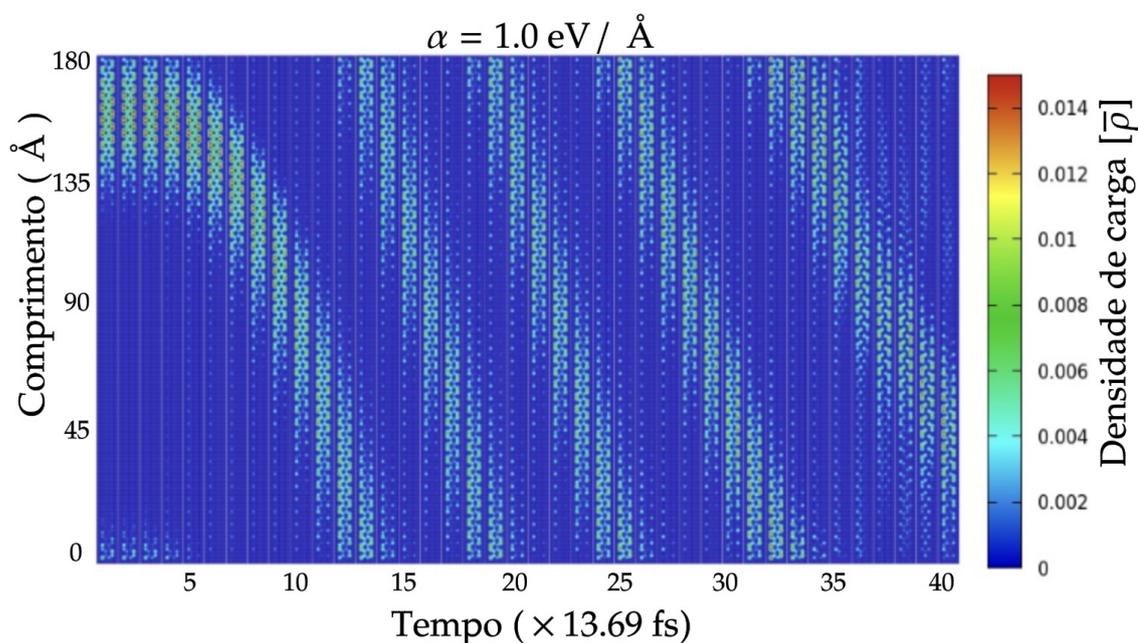


Figura 30 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $1.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ .

Mesmo sabendo que, por definição, o pólaron é uma quase-partícula localizada em região da nanofita e não em um sítio específico, pois a excitação é coletiva, nós procuramos estabelecer uma descrição determinística e assim fazemos uma análise cinemática do

pólaron. Deste modo, para encontrar uma forma automática (numérica, programável) de detectar a posição, ao longo do eixo da nanofita, em que se encontra o valor máximo da densidade média de carga mostrada nas figuras 28, 29 e 30, fizemos um ajuste de acordo com Ono e Terai (1990), tal que o valor máximo da densidade média de carga em cada linha ( $m$ ) da nanofita pôde ser encontrada imaginando que estamos olhando as nanofitas lateralmente. Desta forma, efetuamos a soma da densidade de carga em cada linha  $m$  e calculamos o valor médio, de modo que pudéssemos ter uma localização mais precisa do centro de carga, se é que podemos dizer assim! Na figura, 31 mostramos os resultados obtidos, e correspondem aproximadamente ao local em que se encontra os centros de carga mostrados nas figuras 28, 29 e 30.

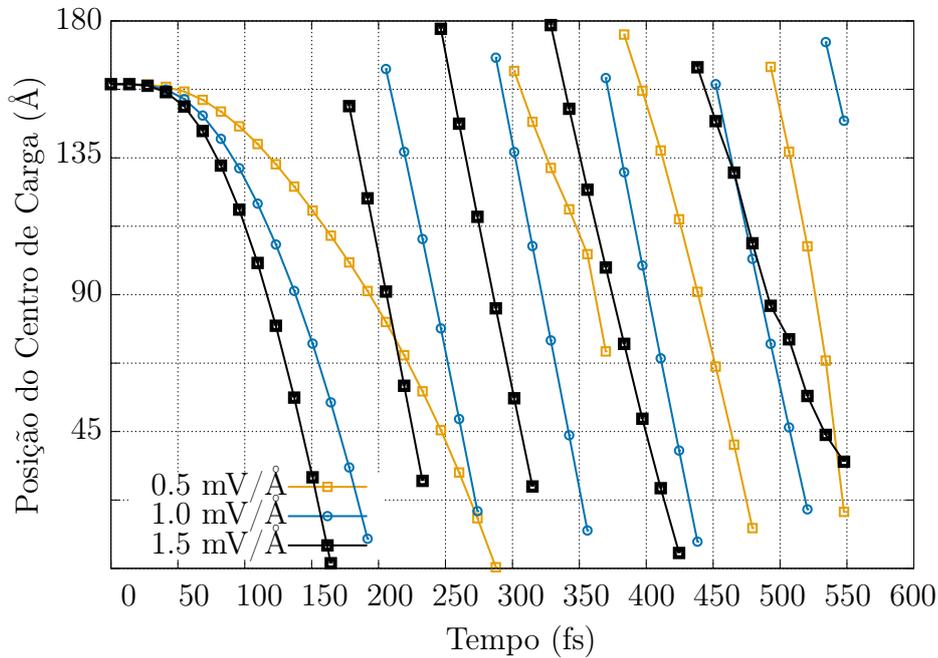


Figura 31 – Deslocamento aproximado do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.0 eV/Å.

De acordo com a figura 31 é notado portanto que para um campo de 0.5 mV/Å o centro de carga associado ao pólaron se desloca de forma mais lenta, como esperado, ao longo do comprimento da nanofita. Percebe-se ainda que as mudanças nas inclinações das retas correspondente a cada caso estão associadas ao instante em que a carga começa a se dispersar rede. Para os campos aplicados de 1.0 e 1.5 mV/Å, o centro de carga parece se manter mais estável e possivelmente movendo à velocidade constante a partir de 200 fs, muito embora nos instantes finais das simulação, próximos a 550 fs ambos os casos também possuem uma distribuição de carga delocalizada, tornado assim o método que usamos, em parte, comprometido para a localização do centro de carga, tendo em vista que a estabilidade de um pólaron em nanofitas de siliceno é aparentemente menor que no grafeno.

Para uma análise mais detalhada a cerca do movimento da carga ao longo da nanofita, fizemos uma varredura no datasheet do programa cujas posições do centro de carga são datas, e considerando duas posições consecutivas (pontos mostrados na figura 31) e o intervalo de tempo entre elas, determinamos o valor médio da velocidade do centro de carga para os três casos vistos até aqui. A figura 32 mostra os resultados obtidos, e que possivelmente pode corresponder à velocidade média do pólaron.

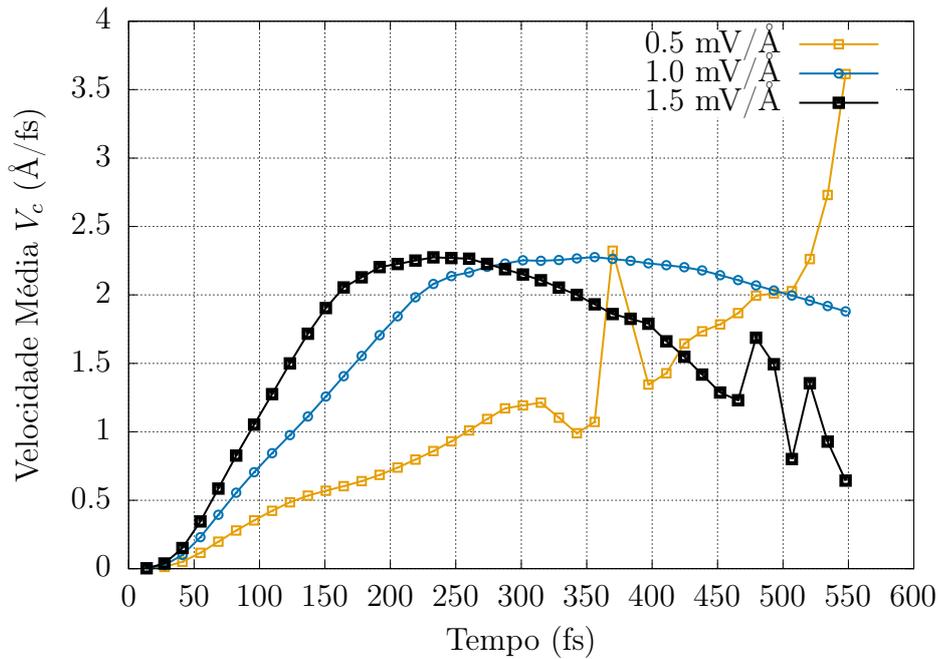


Figura 32 – Velocidade média do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5  $\text{mV}/\text{\AA}$  e a constante de acoplamento considerada foi 1.0  $\text{eV}/\text{\AA}$ .

Desta forma, os resultados mostrados na figura 32 indicam que para um campo de 0.5  $\text{mV}/\text{\AA}$  devido a instabilidade da carga ao longo da rede parece não haver um velocidade saturação. Por outro lado, para campos de 1.0 e 1.5  $\text{mV}/\text{\AA}$  é verificado um valor de saturação em torno de 2.26  $\text{\AA}/\text{fs}$ . As flutuações nas curva  $V_c$  são provavelmente provocadas após a quase-partícula atingir o valor de saturação, pois como dissemos anteriormente, a partir deste instante é possível que a energia imposta pelo campo elétrico seja dissipada na forma de fônons, e desta maneira, prejudicando a estabilidade do pólaron. Para evitar tais instabilidade, sugerimos que o campo seja desligado tão logo a velocidade de saturação seja atingida, deixando assim que pólaron siga por inércia.

Comparando com a velocidade no caso do grafeno, segundo [Ribeiro et al. \(2015\)](#) para os valores da constante elástica e acoplamento elétron-fônon usualmente considerados na literatura, a velocidade de saturação para nanofitas de grafeno de largura  $n = 4$  apresenta uma velocidade de saturação inferior 1  $\text{\AA}/\text{fs}$  quando o campo elétrico aplicado esta abaixo de 2.0  $\text{mV}/\text{\AA}$ . Assim, nossos resultados sugerem que a velocidade de saturaçãp

de um pólaron em nanofitas de siliceno de largura similar seja aproximadamente o dobro. De outra maneira, podemos afirmar que a velocidade de saturação para um dado valor de campo elétrico e constante de acoplamento em nanofitas de largura 4, é maior devido ao baixo valor de acoplamento elétron-phonon. Uma situação similar é relatada por Vos, Aalberts e Saarloos (1996) em termo da velocidade do som, onde demonstram de forma razoavelmente simples, que a velocidade tende a ser reduzida a medida que a constante de acoplamento também diminui.

### 5.4.2 Constante de Acoplamento $\alpha = 1.25 \text{ eV}/\text{Å}$

Até aqui analisamos a dinâmica de um pólaron em nanofitas de largura  $n = 4$  e comprimento  $m = 80$ , cuja constante de acoplamento elétron-fônon é  $\alpha = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ . Para o caso  $\alpha = 1.25 \text{ eV}/\text{Å}$ , os resultados obtidos para a evolução temporal da densidade média de distribuição de carga estão ilustrados nas figuras 33, 34 e 35, onde implementamos, também, campos elétricos de intensidades 0.5, 1.0 e 1.5  $\text{mV}/\text{Å}$ .

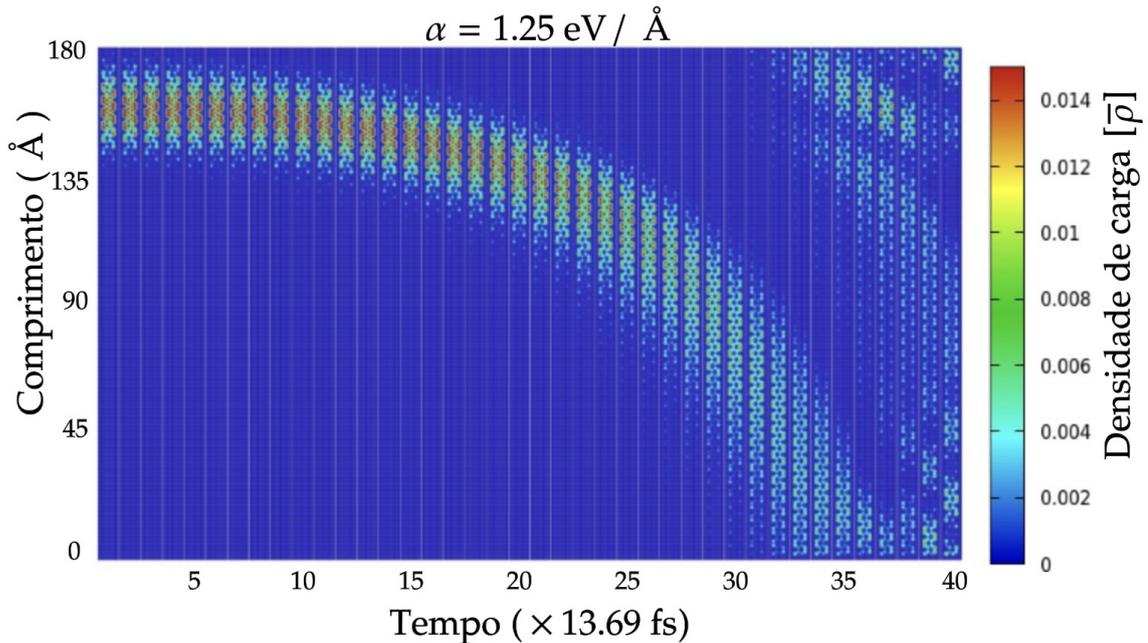


Figura 33 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $0.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.25 \text{ eV}/\text{Å}$ .

Se compararmos estas figuras com a caso em  $\alpha = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}$ , percebe-se que quando o campo elétrico aplicado é de  $0.5 \text{ mV}/\text{Å}$ . A distribuição de carga associada ao pólaron é aparentemente mais estável, muito embora a estabilidade é perdida quando o tempo é superior a 480 fs. A figura 33 mostra, por fim que, a distribuição de carga é mais estável até 340 fs, enquanto a figura 28 apresenta uma instabilidade próxima a 200 fs. Por outro lado, os casos em que o campo elétrico é 1.0, e 1.5  $\text{mV}/\text{Å}$  sugerem uma perda maior de

estabilidade. Tal perda se refere ao grau de delocalização da carga ao longo da nanofita que aumenta de forma quase que abrupta. E ainda, é notável uma redução na velocidade do centro de carga em relação ao caso  $\alpha = 1.0 \text{ eV/\AA}$ , que de certa forma já era um resultado esperado.

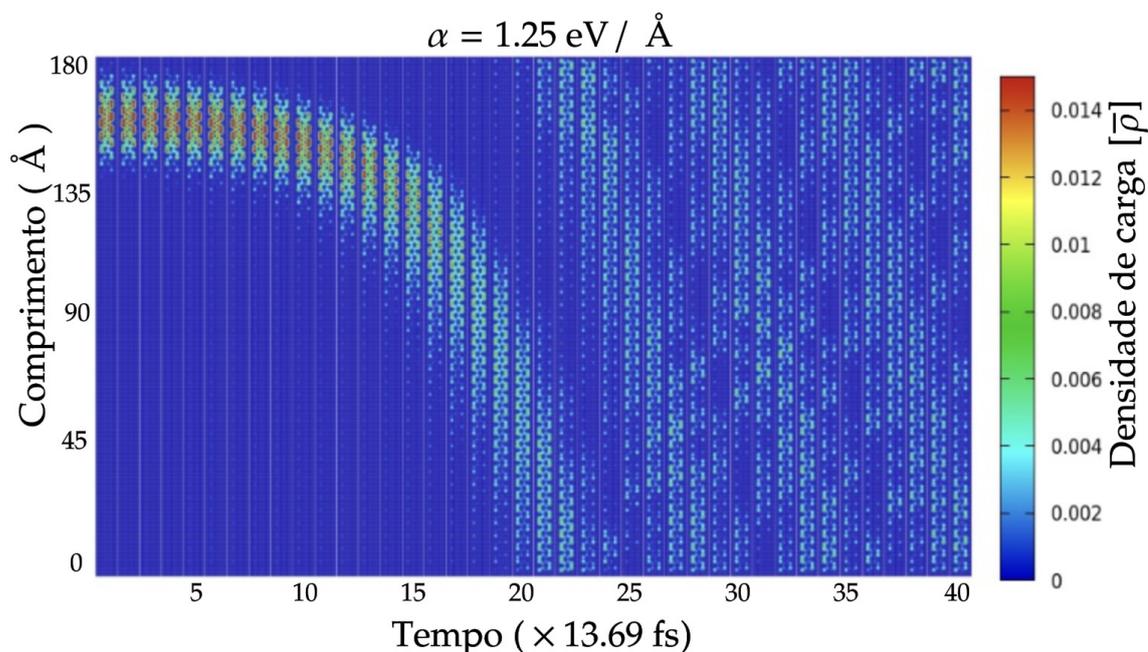


Figura 34 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $1.0 \text{ mV/\AA}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.25 \text{ eV/\AA}$ .

Assim como discutimos anteriormente, para uma análise mais precisa, do ponto de vista numérico, do centro carga (possível localização do pólaron), plotamos na figura 36 os resultados numéricos obtidos.

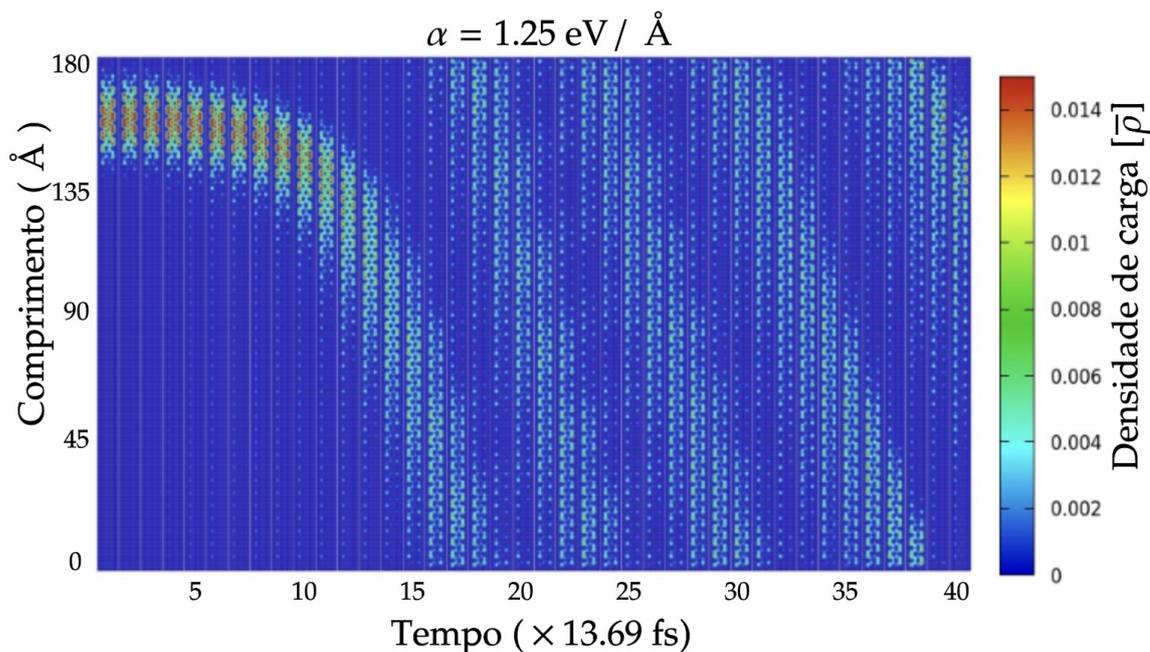


Figura 35 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $1.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.25 \text{ eV}/\text{Å}$ .

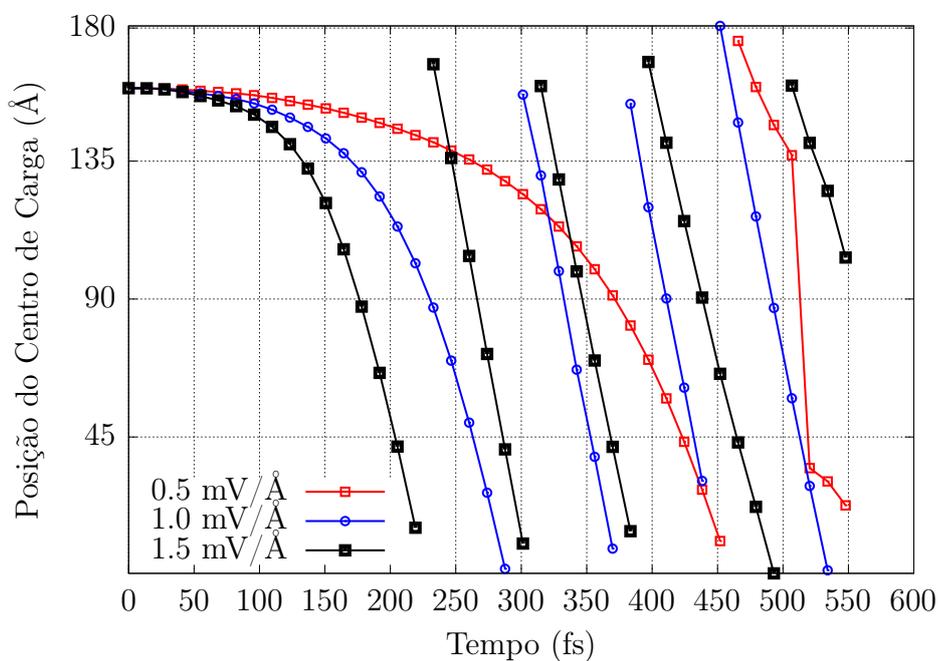


Figura 36 – Deslocamento aproximado do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $0.5$ ,  $1.0$  e  $1.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.25 \text{ eV}/\text{Å}$ .

Comparando a figura 36 com a figura 31 percebe-se que o aumento da constante eletrôn-fônon causa uma redução na velocidade. Por exemplo, na figura 31, quando

aplicado um campo de  $0.5 \text{ mV}/\text{\AA}$ , o centro de carga alcança a extremidade inferior na nanofita em aproximadamente 290 fs, enquanto na figura 36 este valor é algo em torno de 450 fs. Efeitos similares ocorrem quando o campo introduzido ao sistema é  $1.0$  e  $1.5 \text{ mV}/\text{\AA}$ . Estes resultados podem ser melhor visualizados na figura 37, onde assim como mencionado na seção anterior, determinamos a velocidade média do centro de carga ao longo do tempo.

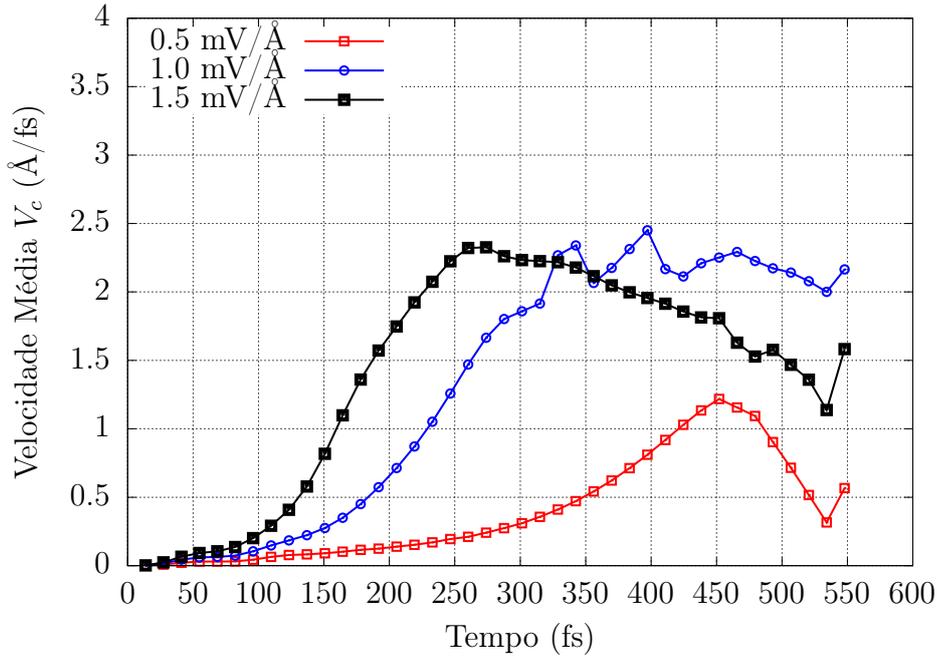


Figura 37 – Velocidade média do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $0.5$ ,  $1.0$  e  $1.5 \text{ mV}/\text{\AA}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.25 \text{ eV}/\text{\AA}$ .

Nota-se que em relação à figura 32, os resultados mostrados na figura 37 indicam um maior flutuação na velocidade média. Isso está relacionado à estabilidade da quase-partícula devido ao aumento da constante  $\alpha$  e uma maior dissipação da energia imposta via campo elétrico na forma de fônons. Entretanto, quando o campo aplicado é  $0.5 \text{ mV}/\text{\AA}$  a velocidade de saturação obtida foi aproximadamente  $1.32 \text{ \AA}/\text{fs}$ , sendo esta menor que quando  $\alpha = 1.0 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Para os casos em que o campo equivale a  $1.0$  e  $1.5 \text{ mV}/\text{\AA}$ , a figura 37 não sugere uma redução significativa na velocidade de saturação, o que, provavelmente é causado por conta da maior dispersão e instabilidade da carga, de qualquer forma o valor aproximado que encontramos foi de  $2.3 \text{ \AA}/\text{fs}$ .

### 5.4.3 Constante de Acoplamento $\alpha = 1.5 \text{ eV}/\text{\AA}$

Por fim, passemos então aos resultados obtidos para nanofitas de comprimento  $m = 80$  e largura  $n = 4$ , cuja possibilidade de haver pólaron, conforme vimos na solução estática também ocorre quando  $\alpha = 1.5 \text{ eV}/\text{\AA}$ . Nas figuras 38, 39 e 40 é mostrado as

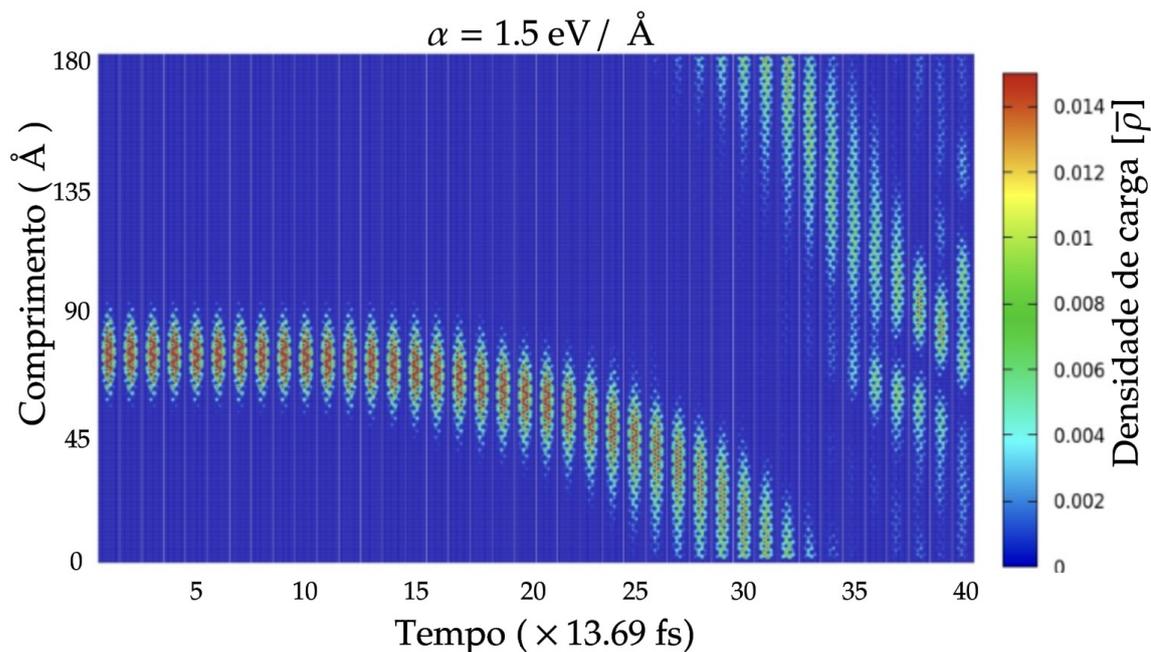


Figura 38 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $0.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ .

distribuições média de carga obtidas considerando a constante de acoplamento supra citada.

Para os três valores de campo elétrico ilustrados nas figuras 38, 39 e 40, notavelmente obtivemos uma densidade de carga ainda mais restrita devido ao aumento do acoplamento. Os resultados para a intensidade campo  $0.5 \text{ mV}/\text{Å}$  são essencialmente muito similares aos obtidos com valores de  $\alpha$  menores, discutidos nas duas subseções anteriores, exceto pelo simples fato de termos uma velocidade ainda menor, e ainda vemos que próximo a 410 fs a carga torna-se dispersa. Para o dois maiores valores de campo, isto é, 1.0 e 1.5 os resultados obtidos se mostram um tanto quanto “caóticos” quando o tempo de simulação é superior a 205 e 270 fs, respectivamente.

Como dissemos anteriormente este efeito de instabilidade pode está associado à interação carga com fônons da rede. Naturalmente estes resultados já eram esperados, uma vez que quando comparada a constante elástica do grafeno que é da ordem de  $21 \text{ eV}/\text{Å}^2$  com a do siliceno que é cerca de  $3.8 \text{ eV}/\text{Å}^2$ , é de se esperar que a vibrações na forma de fônons na rede sejam mais acentuadas a medida que o acoplamento elétron-fônon aumenta.

Portanto, é perfeitamente plausível imaginarmos que os valores dos parâmetros utilizados nas simulações deste trabalho nos impõe um “limite” para que a carga ainda possa ser de algum modo um pouco menos delocalizada. Sobretudo, se tentarmos obter

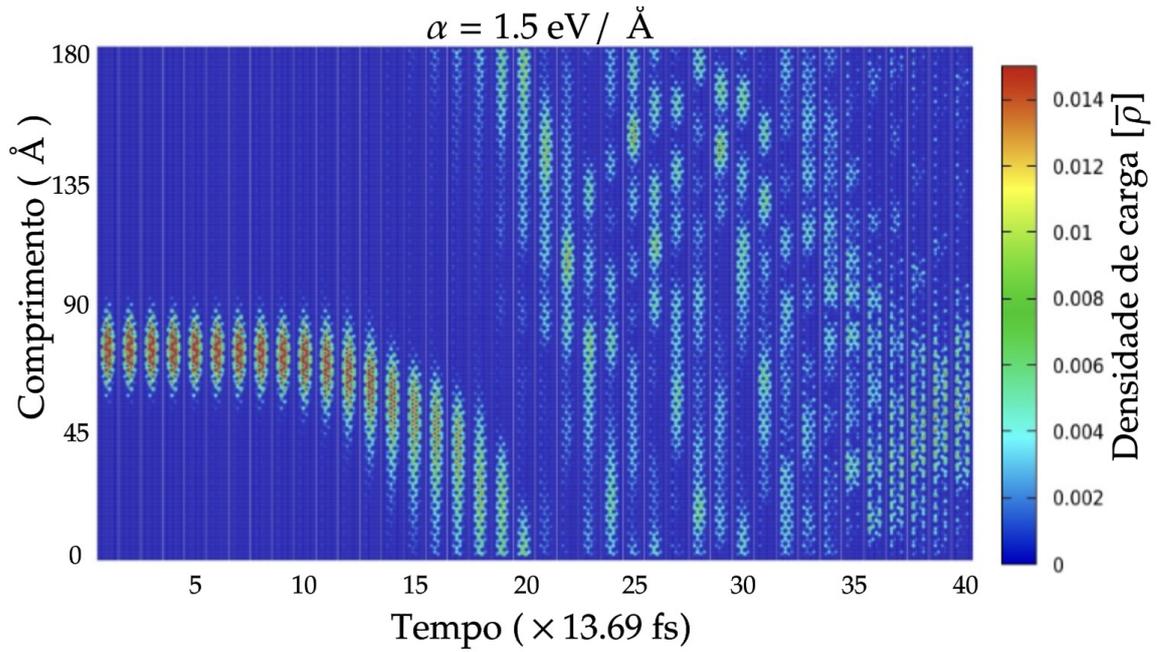


Figura 39 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $1.0 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ .

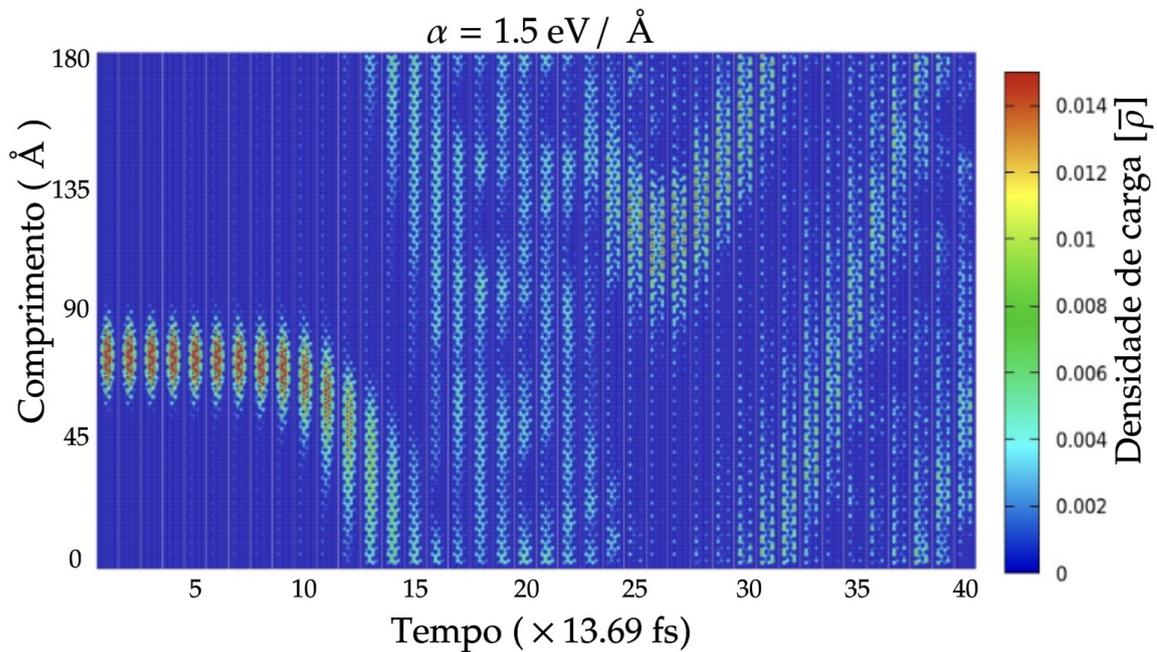


Figura 40 – Evolução temporal da densidade média de distribuição de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de  $1.5 \text{ mV}/\text{Å}$  e a constante de acoplamento considerada foi  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ .

a “descrição cinemática” do pólaron como fizemos nas duas situação anteriores onde os valores dos acoplamentos eram menores, acaba por se tornar um método ainda mais

comprometido, tendo em vista que para o cálculo de centro de carga, “localização do pólaron”, é baseado na determinação da linha  $m$  da nanofita que possui maior concentração de densidade média de carga. Contudo, optamos por determinar o centro das densidades de carga mostradas nas figura 38, 39 e 40 desprezando os instantes de tempo em que elas são quase que inteiramente desintegradas. Embora esta desintegração da carga seja um comportamento natural do sistema, esta escolha é perfeitamente aceitável, uma vez que do ponto de vista em que estamos analisando, estes dados não fornecem com clareza razoável nenhum significado físico. Desta forma, para o caso ilustrado na figura 38 consideramos um tempo até 520 fs no cálculo do centro de carga, enquanto para as figura 39 e figura 40 consideramos tempos de até 320 e 250 fs, respectivamente.

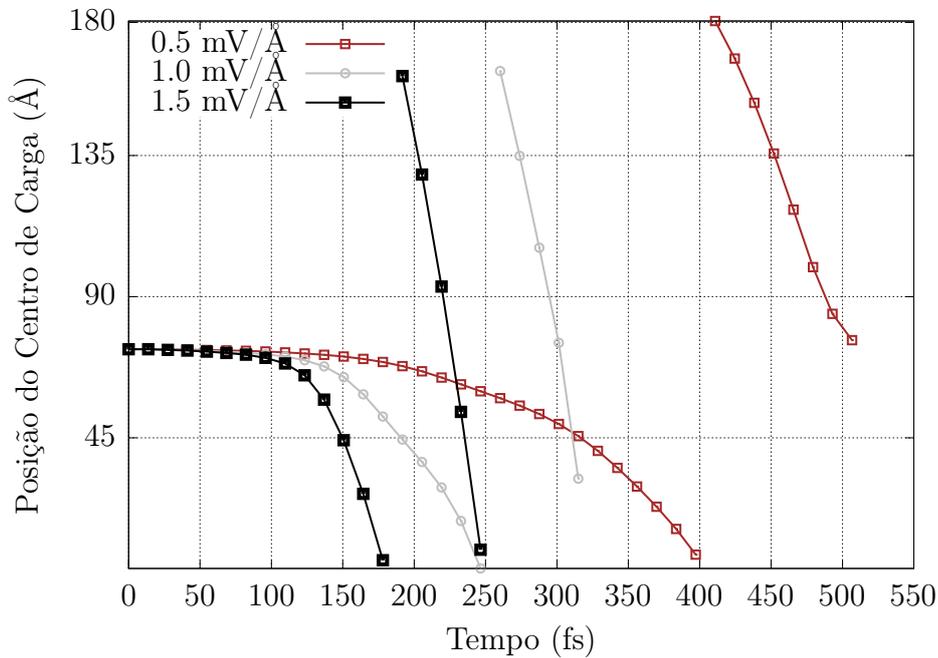


Figura 41 – Deslocamento aproximado do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å.

Na figura 41 ilustramos os resultados obtidos para o centros das densidades média de distribuição carga associadas as figuras 38, 39 e 40, cujos resultado são similares aos obtidos nas duas subseções anteriores. No entanto, percebe-se novamente uma redução velocidade devido ao aumento do acoplamento elétron-fônon.

Por fim, a partir dos dados obtidos para o centro de carga determinamos o valor da velocidade média e estão ilustrados na figura 42. Salientamos aqui que os dados numéricos contidos no gráfico da velocidade média também se referem aos instantes de tempo anteriores a descaracterização do pólaron.

Finalmente, comparando os resultados acima com o anteriores percebemos auto grau de delocalização da carga em função do aumento do acoplamento. Sendo esta mais

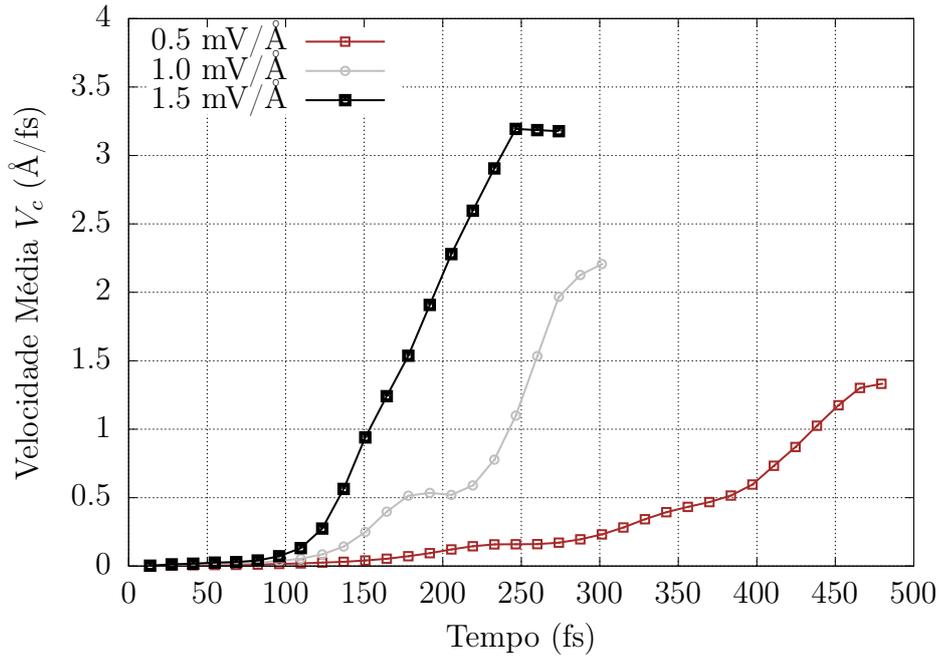


Figura 42 – Velocidade média do centro de carga em nanofita armchair de siliceno de comprimento  $m = 80$  linhas e largura  $n = 4$ . O campo aplicado foi de 0.5, 1.0 e 1.5 mV/Å e a constante de acoplamento considerada foi 1.5 eV/Å.

estável quando  $\alpha$  é igual ou inferior a 1.0 eV/Å. Enfatizamos ainda que nossos resultados embora preliminares demonstram uma significativa instabilidade de pólaron em nanofitas de siliceno se comparado o mesmo caso envolvendo nanofitas de grafeno, e aparentemente a delocalização da carga aumenta a medida que ela se aproxima de um valor de velocidade saturação. É importante lembrar que nossos resultados são preliminares e trata apenas de algumas, dentro do universo das possíveis situações em que pode haver pólaron em nanofitas de siliceno. Por exemplo, na solução estática avaliamos do ponto de vista teórico as condições mínimas para simularmos a dinâmica de um pólaron em nanofitas de larguras  $n = 6$  e 8 e *a priori*, não podemos afirmar que o comportamento dinâmico do pólaron no sistema será semelhante ao que ocorre em nanofitas de largura  $n = 4$ .

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Relatamos os efeitos do acoplamento elétron-fônon na distribuição de densidade média de carga em nanofitas de siliceno por meio do modelo tight-binding, no qual apenas as interações com primeiros vizinhos são relevantes. Incluímos os efeitos de relaxação de rede seguindo o modelo SSH, tal que os elétrons  $\pi$  foram tratados quanticamente e a rede por meio da equação de Lagrange. Do ponto de vista estático e desprezando efeitos de temperatura, acoplamento spin-órbita e presença de impurezas na rede, avaliamos variáveis importantes para qual é possível a obtenção de densidade média de carga com baixo grau de delocalização, tal que pudéssemos associá-la a uma quase-partícula do tipo pólaron. Para tanto, fizemos uma revisão bibliográfica em busca dos parâmetros necessários: integral hopping ( $t_0$ ), constante elástica ( $K$ ) e acoplamento elétron-fônon ( $\alpha$ ), para implementação do modelo SSH. Posteriormente, estudamos o comportamento do gap em função da largura das nanofitas de modo que obtivéssemos resultados similares aos da literatura, e desta forma mostramos que as nanofitas de siliceno podem ser um material condutor ou semiconductor, mais especificamente, verificamos no capítulo 3 que a variação do gap de energia em função da largura das nanofitas é oscilatório e que as famílias  $3P + 2$  são todas metais, enquanto as famílias  $3P$  e  $3P + 1$  são semicondutoras. Além disso, mostramos que a distribuição de carga nas nanofitas de siliceno é análoga à do grafeno, e que a localização da carga aumenta quando a intensidade do acoplamento elétron-fônon também aumenta. Fizemos uma varredura nos valores de acoplamento elétron-fônon a fim obtermos os valores de gap contidos na literatura com o intuito de simularmos a parte dinâmica do problema. Desta forma, verificou-se que a faixa de valores de acoplamento elétron-fônon que fornece o mesmo gap já obtidos por outros métodos na literatura deve ser menor que  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ . Por outro lado, mostramos que se  $\alpha$  é menor que  $0.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , a distribuição de carga é delocalizada em nanofitas das famílias  $3P$ ,  $3P + 1$  e  $3P + 2$ . Para valores de  $\alpha$  superior a  $0.5$  e inferior a  $1.5 \text{ eV}/\text{Å}$ , a localização de carga leva à formação de pólarons. E portanto, nossos resultados no contexto estático do problema mostraram, dentro do modelo empregado, as condições favoráveis para que pudéssemos avaliar a dinâmica de pólarons em nanofitas de siliceno.

No contexto dinâmico, consideramos o caso de uma nanofita  $3P + 1 = 4$ . Fizemos uso do modelo SSH estendido no qual um campo elétrico externo é introduzido no hamiltoniano por meio da substituição Pierls. Partindo da solução estacionária, obtivemos numericamente a solução dinâmica do problema eletrônico por meio da solução da equação de Schrödinger dependente do tempo através da discretização do tempo em intervalos  $\Delta t$  pequenos na escala eletrônica. Tratamos a dinâmica da rede por meio da equação de Lagrange no contexto da dinâmica molecular de Ehrenfest. Simulamos a evolução

temporal da densidade de distribuição média de carga em nanofitas de largura  $3P + 1 = 4$  e comprimento  $m = 80$  linhas. Avaliamos o comportamento cinemático do centro de carga associado ao pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico implementado ao sistema de forma adiabática. Consideramos três valores de acoplamento elétron-fônon a fim de verificarmos o grau de estabilidade carga ao longo das nanofitas. Deste modo, mostramos que as flutuações nos valores das velocidades médias do pólaron são provavelmente provocadas após a quase-partícula se aproximar de um valor de saturação. Verificamos que densidade média de distribuição de carga é fortemente modificada devido a presença de campo elétrico mais intenso. Notamos ainda que o acoplamento elétron-fônon é um parâmetro fundamental na descrição do transporte de pólaron em nanofitas armchair, uma vez que este altera de forma significativa o tempo em que a carga se dispersa ao longo da rede. Além de contribuir intensamente para o aumento ou redução na velocidade média dos portadores de carga, para ser mais específico do pólaron. Verificamos também que para os três valores de acoplamento  $\alpha$  estudados há um tempo razoável na escala eletrônica em que a densidade de carga permanece “localizada” embora haja um alargamento a medida que se desloca na rede. Por fim, todos os resultados obtidos neste trabalho se mostram consistentes com o que se esperava, ainda que o programa não tenha sido desenvolvido inicialmente para aplicação em sistemas inorgânicos como o siliceno.

O programa utilizado nas simulações, embora tenha algumas limitações, é capaz de fornecer a solução tanto estacionária, brevemente discutida ao longo do texto, quanto a solução dinâmica, além de permitir que outros fatores sejam levados em conta. Por exemplo, acoplamento spin-órbita, defeitos estruturais, sistemas não simétricos, efeitos de temperatura, e etc. Entretanto, neste trabalho nos restringimos à nanofitas armchair de siliceno, muito embora o programa também seja capaz de simular nanofitas do tipo zig-zag, optamos não fazê-lo, pois são consideradas normalmente metálicas e há relatos na literatura de que nanofitas dessa natureza apresentam comportamento semicondutor apenas no estado anti ferromagnéticos, [Ding e Ni \(2009\)](#). Mesmo nos limitando a nanofitas do tipo armchair há um universo de possibilidades de estudo e perspectivas futuras, tais como: verificar a densidade de pólarons em função do comprimento das nanofitas, avaliação acerca da densidade de estado para nanofitas de comprimentos e larguras diversas; estudo sobre a influência da temperatura na dinâmica de carga; avaliar a possibilidade de formação de outras quase-partículas, bipolarons por exemplo; inclusão do termo spin-órbita na dinâmica do problema uma vez que este altera ligeiramente o valor do gap e conseqüentemente a distribuição de carga; entre outros. Por fim, o que fizemos neste trabalho foi apenas descobrir “a ponta de um iceberg” se compararmos a tudo que ainda pode ser feito.

## REFERÊNCIAS

- ABREU, A. V. P. et al. Impact of the electron–phonon interactions on the polaron dynamics in graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 120, n. 27, p. 4901–4906, 2016. PMID: 27050874. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b12482>>. Citado na página 60.
- AGHAEI, S. M.; CALIZO, I. Bandgap changes in armchair silicene nanoribbons perforated with periodic nanoholes. *Conference Proceedings - IEEE SOUTHEASTCON*, v. 2015, 04 2015. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- BANDA, S. et al. The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine. *Molecules*, 12 2019. Citado na página 16.
- BARONE, V.; HOD, O.; SCUSERIA, G. E. Electronic structure and stability of semiconducting graphene nanoribbons. *Nano Letters*, v. 6, n. 12, p. 2748–2754, 2006. PMID: 17163699. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl0617033>>. Citado na página 50.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Accounts of Chemical Research*, v. 18, n. 10, p. 309–315, 1985. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ar00118a005>>. Citado na página 42.
- CAHANGIROV, S. et al. Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 236804, Jun 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.102.236804>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 50 e 52.
- CHEN, L.; FENG, B.; WU, K. Observation of a possible superconducting gap in silicene on ag(111) surface. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 8, p. 081602, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4793998>>. Citado na página 16.
- CORBEN, H. C.; STEHLE, P. *Classical Mechanics*. 2. ed. [S.l.]: Dover, 1994. ISBN 0-486-68063-0. Citado na página 58.
- CUNHA, W. F. da et al. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 120, n. 27, p. 4893–4900, 2016. PMID: 26918483. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.5b12491>>. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 56.
- CUNHA, W. Ferreira da et al. Dynamics of charge carriers on hexagonal nanoribbons with vacancy defects. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 94, p. 014301, Jul 2016. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.94.014301>>. Citado na página 59.
- da Silva, J. G. et al. Electron-phonon coupling in armchair silicene nanoribbons. *Physics Letters A*, v. 383, n. 33, p. 125954, 2019. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960119308059>>. Citado 6 vezes nas páginas 10, 50, 51, 53, 54 e 55.

- DING, Y.; NI, J. Electronic structures of silicon nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 95, n. 8, p. 083115, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3211968>>. Citado 2 vezes nas páginas 50 e 73.
- GARAGNANI, D. et al. Evidence of sp<sup>2</sup>-like hybridization of silicon valence orbitals in thin and thick si grown on  $\alpha$ -phase si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}r30^\circ$ -bi. *Materials*, 2022. Citado na página 20.
- GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemistry of the Elements*. 2. ed. [S.l.: s.n.], 1997. Citado na página 17.
- GUZMÁN-VERRI, G. G.; VOON, L. C. L. Y. Electronic structure of silicon-based nanostructures. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 075131, Aug 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.075131>>. Citado na página 18.
- JOHN, R.; MERLIN, B. Theoretical investigation of structural, electronic, and mechanical properties of two dimensional c, si, ge, sn. *Crystal Structure Theory and Applications*, v. 5, p. 43–55, 06 2016. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/303883350\\_Theoretical\\_Investigation\\_of\\_Structural\\_Electronic\\_and\\_Mechanical\\_Properties\\_of\\_Two\\_Dimensional\\_C\\_Si\\_Ge\\_Sn](https://www.researchgate.net/publication/303883350_Theoretical_Investigation_of_Structural_Electronic_and_Mechanical_Properties_of_Two_Dimensional_C_Si_Ge_Sn)>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 50.
- KAMAL, K. Y. The silicon age: Trends in semiconductor devices industry. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, v. 15, p. 110–115, 05 2022. Citado na página 16.
- KARA, A. et al. Silicon nano-ribbons on ag(110): a computational investigation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 22, n. 4, p. 045004, jan 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/4/045004>>. Citado 3 vezes nas páginas 9, 18 e 19.
- LIMA, M. P.; SILVA, G. Magela e. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 224304, Dec 2006. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.224304>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 58.
- LIU, C.-C.; JIANG, H.; YAO, Y. Low-energy effective hamiltonian involving spin-orbit coupling in silicene and two-dimensional germanium and tin. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 195430, Nov 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.195430>>. Citado na página 50.
- NIX, R. *An Introduction to Molecular Orbital Theory*. 1. ed. [S.l.]: Queen Mary, University of Londo, 2007. Citado 5 vezes nas páginas 9, 22, 23, 26 e 27.
- ONO, Y.; TERAJ, A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 59, n. 8, p. 2893–2904, 1990. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.59.2893>>. Citado 4 vezes nas páginas 40, 56, 59 e 62.
- PABLO-PEDRO, R. et al. Exploring low internal reorganization energies for silicene nanoclusters. *Phys. Rev. Applied*, American Physical Society, v. 9, p. 054012, May 2018. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.9.054012>>. Citado na página 16.

- PADOVA, P. D. et al. sp<sup>2</sup>-like hybridization of silicon valence orbitals in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 98, n. 8, p. 081909, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3557073>>. Citado na página 20.
- PADOVA, P. D. et al. Evidence of graphene-like electronic signature in silicene nanoribbons. *Applied Physics Letters*, v. 96, n. 26, p. 261905, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3459143>>. Citado 4 vezes nas páginas 9, 18, 19 e 51.
- QIN, R. et al. First-principles calculations of mechanical and electronic properties of silicene under strain. *AIP Advances*, v. 2, n. 2, p. 022159, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4732134>>. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 50.
- RIBEIRO, L. A. et al. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 3, p. 510–514, 2015. PMID: 26261972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jz502460g>>. Citado na página 63.
- SAHIN, H. et al. Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 155453, Oct 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.155453>>. Citado 3 vezes nas páginas 16, 44 e 50.
- SAKAI, Y.; TERAII, A. Dynamics of quasiparticles generation, transport and relaxation in armchair-edge graphene nanoribbons. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 88, n. 5, p. 054718, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.7566/JPSJ.88.054718>>. Citado na página 47.
- SILVA, G. G. et al. Influence of quasi-particle density over polaron mobility in armchair graphene nanoribbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 20, p. 16712–16718, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C8CP02373E>>. Citado na página 44.
- SILVA, G. G. da. *Dinâmica de Pólarons e Bipólarons em Nanofitas de Grapheno*. 113 p. Tese de Doutorado em Física — Universidade de Brasília, Brasília, 2018. Citado na página 46.
- STAFSTRÖM, S.; CHAO, K. A. Exact numerical investigation of the polaron-soliton generation in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 29, p. 7010–7011, Jun 1984. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.29.7010>>. Citado na página 40.
- SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 22, p. 2099–2111, Aug 1980. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.22.2099>>. Citado 6 vezes nas páginas 9, 33, 34, 36, 51 e 52.
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1. ed. [S.l.]: Dover Publications, Inc., 1996. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 25.
- TAKEDA, K.; SHIRAIISHI, K. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 50, p. 14916–14922, Nov 1994. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.14916>>. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 19.

- TRIVEDI, S.; SRIVASTAVA, A.; KURCHANIA, R. Electronic and transport properties of silicene nanoribbons. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, v. 11, n. 3, p. 789–794, 2014. ISSN 1546-1955. Disponível em: <<https://www.ingentaconnect.com/content/asp/jctn/2014/00000011/00000003/art00036>>. Citado 2 vezes nas páginas 51 e 52.
- VOGT, P. et al. Silicene: Compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 155501, Apr 2012. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.108.155501>>. Citado na página 20.
- VOON, L. L. Y.; ZHU, J.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Silicene: Recent theoretical advances. *Applied Physics Reviews*, v. 3, p. 040802, 12 2016. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4944631>>. Citado na página 16.
- VOS, F. L. J.; AALBERTS, D. P.; SAARLOOS, W. van. Simple method for calculating the speed of sound in tight-binding models: Application to the su-schrieffer-heeger model. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 53, p. R5986–R5989, Mar 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.53.R5986>>. Citado na página 64.
- YAN, J.-A. et al. Electron-phonon coupling in two-dimensional silicene and germanene. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 88, p. 121403, Sep 2013. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.121403>>. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 44.

# APÊNDICE

## A – ARTIGO PUBLICADO

Physics Letters A 383 (2019) 125954



Contents lists available at ScienceDirect

Physics Letters A

[www.elsevier.com/locate/pla](http://www.elsevier.com/locate/pla)



### Electron-phonon coupling in armchair silicene nanoribbons

Jailson Gomes da Silva<sup>a</sup>, Bernhard Georg Enders<sup>b,\*</sup>, Geraldo Magela e Silva<sup>c</sup>,  
Antonio Luciano de Almeida Fonseca<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Federal Institute of Roraima, 69395-000, Roraima, Brazil

<sup>b</sup> Faculty of Planaltina, University of Brasília, 73345-010, Brazil

<sup>c</sup> Institute of Physics, University of Brasília, 70919-970, Brasília, Brazil



#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 4 July 2019

Received in revised form 26 August 2019

Accepted 4 September 2019

Available online 9 September 2019

Communicated by R. Wu

##### Keywords:

Silicene

Electron-phonon coupling

Charge distribution

Bandgap

#### ABSTRACT

We report the effects of electron-phonon coupling on the charge density distribution of polarons in armchair nanoribbons of silicene by using an extended tight-binding model with lattice relaxation. The results show that the charge distribution in silicene nanoribbons is analogous to graphene and that the charge localization increases when the intensity of electron-phonon coupling also increases. We further show that silicene nanoribbons may be a conducting or semiconducting material, depending on both the width of the nanoribbon and the possibility of polaron formation. This contribution provides additional insight into the behavior of polarons in silicene nanoribbons, systems of great interest.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

In view of the already well-known structure of graphene, the silicene was theoretically proposed in 1994 by Takeda and Shiraishi [1] and refers to a structure constituted of silicon atoms arranged in a two-dimensional hexagonal lattice. In other words, the silicene is a single two-dimensional layer of silicon atoms analogous to graphene [2]. However, unlike graphene, that can be obtained in isolated 2D crystals, silicene is currently only available based on substrates, for example, silver [3–7].

In addition to the mentioned structural similarity, a large variety of studies have shown that silicene has properties as striking as graphene. The silicene band structure is linear close to the Fermi level and has Dirac cones. Their charge carriers behave like relativistic particles near these regions [8,9]. Silicene nanoribbons can be classified as conducting or semiconducting depending on its width. The bandgap decay profile is similar to that of graphene [8, 10–12]. It was reported [3] a 0.5 eV gap between the conduction and valence bands on 16 nm wide silicene nanoribbons on a silver substrate, and the band structure is, in fact, linear as predicted theoretically [4]. Polarons quasi-particles may be formed in nanoclusters of silicene and thus contribute to the charge transport of this type of material [13]. Although there are emerging proposals that organic semiconductors can replace silicon as the

next-generation semiconductors, these properties indicate that, as well as graphene, silicene presents potential applications in electronic nanodevices, with the crucial advantage of being compatible with the entire current electronics industry, which is based on silicon.

For a better understanding of how the charge transport in silicene armchair nanoribbons (ASiNRs) occurs, we study the influence of the electron-phonon coupling constant—as well as the width of the nanoribbons over the charge distribution density—in order to verify the conditions in which the charge distribution density is more localized and thus can lead to the formation of polarons. For accomplish this, we will make use of the extended tight-binding model through the inclusion of relaxation terms on the Hamiltonian. This model has been widely used for the description of charge transport in organic semiconductors [14–16]. This paper is organized as follows: in section 2 we describe the extended tight-binding model for ASiNRs, in section 3 we present and discuss our results, and in section 4 we make our conclusions.

#### 2. Methodology

The key feature of our model is to consider a tight-binding in which the hopping integrals of electrons along the lattice can be strongly modified by the presence of lattice distortions. The lattice distortions are included on the hopping integrals through a first-order expansion, valid if the displacements of the atoms of

\* Corresponding author.

E-mail address: [bernhard@unb.br](mailto:bernhard@unb.br) (B.G. Enders).