

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá

**Propriedades elétricas e térmicas em materiais
bidimensionais**

João Pessoa

2022

Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá

**Propriedades elétricas e térmicas em materiais
bidimensionais**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal da Paraíba, para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos

Versão original

**João Pessoa
2022**

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S111p Sá, Louis Gustavo da Costa Sobral e.
Propriedades elétricas e térmicas em materiais
bidimensionais / Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá. -
João Pessoa, 2022.
125 f. : il.

Orientação: Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos.
Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Física - Grafeno. 2. Silíceno. 3. Condutância
elétrica. 4. Condutividade térmica. I. Ramos, Jorge
Gabriel Gomes de Souza. II. Título.

UFPB/BC

CDU 53(043)



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física

Ata da Sessão Pública da Defesa de Tese de **Doutorado** do aluno **Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá**, candidato ao Título de Doutor em Física na Área de Concentração Física da Matéria Condensada.

1 Aos vinte e sete dias do mês de maio de dois mil e vinte e dois, às nove horas, reuniram-
2 se, na Sala Virtual do Google Meet, os membros da Banca Examinadora constituída para
3 examinar o candidato ao grau de Doutor em Física na área de Física da Matéria
4 Condensada, **Louis Gustavo da Costa Sobral e Sá**. A comissão examinadora foi
5 composta pelos professores doutores: *Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos* (UFPB) -
6 orientador e presidente da banca examinadora, *Márcio Medeiros Soares* (UFPB),
7 *Dionísio Bazeia Filho* (UFPB), *André Bohomoletz Henriques* (USP), *Leonardo Cristiano*
8 *Campos* (UFMG). Dando início aos trabalhos, o Professor Jorge Gabriel Gomes de Souza
9 Ramos comunicou aos presentes a finalidade da reunião. A seguir, passou a palavra para
10 que o candidato fizesse, oralmente, a exposição do trabalho de tese intitulado
11 “*Propriedades Elétricas e Térmicas em Materiais Bidimensionais*”. Concluída a
12 exposição, o candidato foi arguido pela Banca Examinadora, que emitiu o seguinte
13 parecer: “**aprovado**”. Assim sendo, deve a Universidade Federal da Paraíba expedir o
14 respectivo diploma de Doutor em Física na forma da lei. E para constar, eu, Maria do
15 Socorro de Oliveira Souza, Assistente em Administração, lavrei a presente ata que será
16 assinada por mim e pelos membros da Banca Examinadora.

Prof. Dr. Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos
Orientador - PPGF/UFPB

Prof. Dr. Márcio Medeiros Soares - PPGF/UFPB

Prof. Dr. Dionísio Bazeia Filho - PPGF/UFPB

Documento assinado digitalmente



LEONARDO CRISTIANO CAMPOS
Data: 31/05/2022 11:01:15-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. André Bohomoletz Henriques - USP

Documento assinado digitalmente



MARIA DO SOCORRO DE OLIVEIRA SOUZA
Data: 06/06/2022 09:16:28-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Leonardo Cristiano Campos - UFMG

Maria do Socorro de Oliveira Souza
Assistente em Administração

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta tese não seria possível sem a influência e apoio de muitas pessoas. Aqui, gostaria de mencionar alguns que me guiaram, ajudaram ou tiveram outro impacto de primeira ordem em mim durante o período de quatro anos como doutorando.

Em primeiro lugar, gostaria de expressar a minha gratidão ao Prof. Dr. Jorge Gabriel Gomes de Souza Ramos, que me possibilitou estudar e fazer pesquisa em seu grupo, por todos os conhecimentos transmitidos, pelo apoio para o desenvolvimento deste trabalho e também pelo seu bom humor inesgotável. Além de ser um grande orientador, possui uma paixão admirável pela docência e levarei para a vida a didática aplicada nas aulas da pós-graduação.

A Maria das Mercês, Maria Catarina, Ana Leopodina, Laura, Larissa, Lívia, Carol e a toda a família, que sempre estão ao meu lado e pelo apoio.

Aos meus grandes amigos Allyson Irineu, Bruno Silva, Jonh Anderson e Yuan Marinho por todos esses anos de companherismo.

A Larissa Dutra, por toda atenção, amizade, compreensão, paciência, carinho e amor.

O presente trabalho foi realizado com apoio da CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

RESUMO

Sá, L. **propriedades elétricas e térmicas em materiais bidimensionais**. 2022. 125p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba , João Pessoa, 2022.

Com a síntese do grafeno em laboratório e os avanços nas pesquisas em novos materiais bidimensionais o controle da condução elétrica e térmica são essenciais para o desenvolvimento de novas tecnologias. Assim, investigamos as propriedades elétricas como a condutância e os efeitos da interação spin órbita em isolantes topológicos e os efeitos da presença de defeitos, como os grãos que são produzidos nos crescimentos de amostras policristalinas, sobre a condutividade térmica que são de cruciais importância na construção e aprimoramento de novos dispositivos. Com esse intuito a presente tese foi dividida em duas partes. Na primeira, investigamos o transporte elétrico em nanofitas quasi-unidimensionais de grafeno que possui uma rede cristalina descrita por duas redes triangulares sobrepostas, e por isso ela tem o que chamamos de simetria de sub-rede que está relacionado ao sinal da quiralidade que é estudada nos ensembles da teoria das matrizes aleatórias. Para isso utilizamos o método da ligação forte para analisar o grafeno a partir de três modelos de hamiltonianos e medir a condutância elétrica em diferentes cenários, como em função da energia, da força de desordem e do fluxo magnético. Consequentemente, foi possível demonstrar que todos os modelos apresentam o sinal da quiralidade o qual é um resultado de grande importância no estudo de sistemas fortemente correlacionados. Além do mais, através do princípio de máxima entropia medimos o comprimento de correlação via densidade de picos, ou seja, apenas contamos o número de máximos da condutância em um determinado intervalo de fluxo magnético, confirmando que tal quantidade relevante na área experimental pode ser determinada por meio de uma única realização. Na segunda parte da tese, exploramos as propriedades térmica do siliceno sem defeitos e policristalino. Os sistemas foram modelados usando dinâmica molecular e dinâmica de rede para computar a condutividade térmica, a densidade de estados dos fônons e a relação de dispersão dos fônons. Os resultados preveem que a condutividade térmica intrínseca de $9,47 \text{ W/mK}$ e um livre caminho médio efetivo de $11,54 \text{ nm}$ para o siliceno sem defeitos, porém, como esperado, nas amostras policristalinas os valores das condutividades térmicas diminuem à medida que os tamanhos efetivos dos grãos diminuem ou com o aumento da temperatura. E a densidade de estados dos fônons mostrou que os portadores de calor de baixas frequências são os responsáveis pela alteração da condutividade térmica. Em adicional, na tese encontra-se a fundamentação teóricas de todas as técnicas utilizadas, bem como todos os detalhes para realizar as simulações.

Palavras-chave: grafeno, siliceno, condutância elétrica e condutividade térmica.

ABSTRACT

Sá, L. **Electrical and thermal properties in two-dimensional material**. 2022. 125p. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal da Paraíba , João Pessoa, 2022.

With the synthesis of graphene in the laboratory and advances in research into new two-dimensional materials, the control of electrical and thermal conduction is essential for the development of new technologies. Thus, we investigated the electrical properties such as conductance and the effects of spin-orbit interaction in topological insulators and the effects of the presence of defects, such as the grains that are produced in the growths of polycrystalline samples, on the thermal conductivity, which are of crucial importance in the construction and enhancement of new devices. For this purpose, this thesis was divided into two parts. In the first one, we investigate the electrical transport in quasi-one-dimensional graphene nanoribbons that have a crystal lattice described by two overlapping triangular lattices, and therefore it has what we call sublattice symmetry that is related to the chirality sign that is studied in the random matrix theory ensembles. For this, we used the tight binding method to analyze graphene from three Hamiltonian models and measure the electrical conductance in different scenarios, as a function of energy, disorder force and magnetic flux. Consequently, it was possible to demonstrate that all models present the chirality sign, which is a result of great importance in the study of strongly correlated systems. Furthermore, through the maximum entropy principle we measure the correlation length via peak density, that is, we only count the number of conductance maxima in a given range of magnetic flux, confirming that such relevant quantity in the experimental area can be determined through a single realization. In the second part of the thesis, we explore the thermal properties of pristine and polycrystalline silicene. The systems were modeled using molecular dynamics and lattice dynamics to compute thermal conductivity, phonon state density and phonon dispersion relation. The results predict that the intrinsic thermal conductivity of 9.47 W/mK and an effective mean free path of 11.54 nm for the pristine silicene, however, as expected, in the polycrystalline samples the values of the thermal conductivities decrease as the effective grain sizes decrease or with increasing temperature. And the density of phonon states showed that low-frequency heat carriers are responsible for the change in thermal conductivity. In addition, the thesis contains the theoretical foundations of all the techniques used, as well as all the details to carry out the simulations.

Keywords: graphene, silicene, electrical conductance and thermal conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Relação de dispersão para uma fita condutora com elétrons confinados transversalmente na ausência de um campo magnético. As diferentes sub-bandas são indexadas com os valores de n	25
Figura 2 – Um condutor balístico entre dois contatos.	28
Figura 3 – Condutores com três terminais.	33
Figura 4 – Condutores com quatro terminais.	33
Figura 5 – Representação de um condutor por meio da matriz de espalhamento.	35
Figura 6 – Esquema de divisão de um condutor em duas matrizes de espalhamento para encontrar a matriz de espalhamento total do sistema.	40
Figura 7 – Condições de contorno para a função de Green retardada.	42
Figura 8 – Cadeia monoatômica linear.	49
Figura 9 – Cadeia linear monoatômica.	54
Figura 10 – Cadeia linear monoatômica.	55
Figura 11 – Cadeia linear diatômica.	56
Figura 12 – Exemplo de um sistema de ligação forte modelado pelo programa kwant. Os locais pertencentes à região de espalhamento são representados pelos pontos pretos, os pontos vermelhos estão contidos nos guias de ondas, e as retas representam os saltos entre os átomos. Ref. (1).	60
Figura 13 – Condutância em função da barreira de potencial.	61
Figura 14 – Ruído disparo em função a) da força de desordem, b) da largura da fita e c) da energia.	63
Figura 15 – Condutividade térmica em função do tempo de correlação para o diamante com diferentes células de simulações a uma temperatura de 300 K.	66
Figura 16 – Resposta tensão-deformação do hBN obtido com o potencial Tersoff parametrizado para o BNC (2), a temperatura ambiente.	67
Figura 17 – Relação de dispersão de fônons para o silício ao longo das direções de alta simetria na zona de Brillouin.	69
Figura 18 – Configuração das nanofitas de grafeno para os cálculos das condutâncias. Os sistemas foram sanduichados entre dois guias semi-infinitos ideais.	74

Figura 19 – Estrutura de bandas do ZGNR para diferentes sistemas com 84 átomos. As linhas em azul indicam os estados de borda. Estruturas de bandas: (a) modelo I, preserva a simetria de reversão temporal e de rotação de spin, caracterizado pelo COE; a simetria de reversão temporal foi quebrada para o modelo II (b) e quebrada para o modelo III (c), por outro lado, em ambos os modelos a simetria de reversão foram quebradas com os valores $\lambda_{KM} = 0,1$ e $\lambda_R = 0,15$ para a SOI. Os modelos II e III são caracterizados pelo CUE e CSE, respectivamente.	75
Figura 20 – Condutância do grafeno como função da energia para sistemas na ausência de desordem e campo magnético, com um comprimento de 100 nm e com larguras de 6,0 nm. A figura intercala indica que para energias próximas a energia de Fermi (acima de -4,0 eV) os estados de bordas não são afetados pela SOI.	76
Figura 21 – Efeitos da desordem no grafeno. a) Média da condutância e b) flutuação em função da força da desordem W . Esses resultados foram obtidos a partir de 2000 amostras, com o sistema a uma energia de -1,2 eV.	77
Figura 22 – Características do transporte elétrico no grafeno. a) Médias das condutâncias e b) suas flutuações em função da energia, na presença de desordem. Os sistemas possuem comprimentos de 100 nm e 114 canais. As linhas em (b) indicam os valores previstos pela teoria da flutuação universal da condutância para sistemas quase-unidimensional, onde $\beta = 1$ representa o ensemble circular ortogonal, $\beta = 2$ o ensemble circular unitário e $\beta = 4$ o ensemble circular simplético.	79
Figura 23 – Condutância em função do fluxo magnético perpendicular a folha do grafeno, com uma força de desordem de $W = 0,75$ e com uma energia de Fermi de -1,20 eV. Para os modelos II e III, os valores usados foram de $\lambda_{KM} = 0,15$ e $\lambda_R = 0,15$, respectivamente.	80
Figura 24 – Função de autocorrelação da condutância em função do flux magnético perpendicular a folha do grafeno, obtidos para 10^3 realizações. Para os modelos II e III usamos $\lambda_{KM} = 0,15$ e $\lambda_R = 0,15$, respectivamente.	80
Figura 25 – Dados experimentais das medições das condutâncias em monocamadas de grafeno em função do campo magnético. Os dados experimentais (verde) são obtidos a parti das referências: (a) da Ref. (3) e (b) da Ref. (4). As curvas em preto são as suavizações das condutâncias experimentais.	83
Figura 26 – Relação de dispersão de fônons para o siliceno ao longo das direções de alta simetrias na zona de Brillouin. A ausência de frequências negativas indica a estabilidade da estrutura com os parâmetros escolhidos para o potencial.	88

Figura 27 – a) Energia removida a fonte fria e a energia adicionada a fonte quente como função do tempo. b) Perfil do gradiente de temperatura do siliceno com dimensões 260x20x1 u.c a uma temperatura média de 300 K. O ajuste linear (reta em vermelho) excluí as fatias em torno da região das fontes fria e quente, e assim, obtemos o valor absoluto do gradiente de temperatura dT/dx	89
Figura 28 – Condutividade térmica do silicene puro como função do comprimento da amostra, a temperatura ambiente. A linha sólida é melhor ajuste da Eq. (6.5).	91
Figura 29 – Modelos atômicos dos filmes policristalinos de siliceno relaxados a temperatura ambiente e a pressão nula usando o potencial Stillinger-Weber. Os grãos possuem tamanhos médios de: a) 4 nm e b) 16 nm. As figuras foram feitas através do programa VMD (5).	92
Figura 30 – Condutividade térmica em função da temperatura para amostras de siliceno com comprimento fixos em 200 nm. O desvio da dependência inversa da temperatura indica uma diminuição no espalhamento fônon-fônon.	93
Figura 31 – Densidade de estados dos fônons para os átomos de silício em folhas de siliceno pura e policristalinas, à temperatura ambiente. PDOS: a) siliceno puro e amostras policristalinas com grãos com tamanho b) 2 nm e c) 8 nm.	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Exemplo da aplicação da regra de soma para um sistemas com três terminais.	38
Tabela 2 – Segunda coluna: O número de máximos (N). Terceira coluna: a densidade de pico obtido a partir da expressão $\rho_{\Phi} = N/(\Delta\Phi/\Phi_0)$, com $\Delta\Phi/\Phi_0 = 0,006$. Quarta coluna: comprimento de correlação Γ_{\perp} obtido pelas funções de autocorrelação da Fig.24. Quarta coluna: A densidade de pico da condutância calculado pela Eq.(5.6). Os resultados mostram que há grande concordância entre os dois métodos para obter a densidade de pico da condutância.	78
Tabela 3 – Tamanho efetivo dos grãos e condutividade térmica.	93

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Descrição da metodologia de organização adotada na tese	20
2	TRANSPORTE ELÉTRICO	21
2.1	Modos transversais	21
2.1.1	Elétrons confinados ($U \neq 0$) na ausência de campo magnético ($B = 0$)	24
2.1.2	Elétrons livres ($U = 0$) sobre um campo magnético ($B \neq 0$)	25
2.1.3	Elétrons confinados ($U \neq 0$) sobre um campo magnético ($B \neq 0$)	26
2.2	Resistência de contato	27
2.3	A fórmula de Landauer	30
2.4	A fórmula de Landauer-Büttiker	31
2.5	A função de transmissão e a matriz de espalhamento	34
2.6	Combinação das matrizes-S	40
2.7	Função de Green	41
2.8	Modelo da aproximação de ligação forte	49
3	TRANSPORTE TÉRMICO	51
3.1	Dinâmica molecular	51
3.2	Dinâmica de rede	53
4	MODELAGEM COMPUTACIONAL	59
4.1	Kwant	59
4.2	LAMMPS	64
4.3	GULP	68
5	FLUTUAÇÃO UNIVERSAL E DENSIDADE DE PICOS DA CONDUTÂNCIA NO GRAFENO	71
5.1	Método	72
5.2	Resultados e Discussão	73
5.2.1	O fio de grafeno na ausência de desordem	74
5.2.2	O fio de grafeno com desordem	76
5.2.3	A densidade de picos da condutância	78
5.2.4	Impressões digitais quirais subjacentes aos sinais experimentais	82
5.3	Conclusão	84
6	PROPRIEDADES TÉRMICAS DO SILICENO	85
6.1	Introdução	85

6.2	Método	86
6.3	Resultados e discussão	90
6.4	Conclusão	94
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	97
	REFERÊNCIAS	99
	APÊNDICES	109
	APÊNDICE A – REGRAS DE SOMAS DAS MATRIZES DE ES- PALHAMENTO	111
	APÊNDICE B – CÓDIGOS COMPUTACIONAIS	113
B.1	exemplo1.py	113
B.2	exemplo2.py	113
B.3	exemplo3.py	114
B.4	exemplo4.py	116
B.5	exemplo5.py	117
B.6	exemplo6.py	119
B.7	exemplo6_paralelo.py	120
B.8	exemplo7 – arquivo in.diamante	121
B.9	Relação de dispersão com o uso do GULP - arquivo run	122

1 INTRODUÇÃO

Efeitos quânticos podem manifestar-se em diferentes escalas de comprimentos. Por exemplo, na experiência de interferência de fenda dupla, a intensidade de um feixe de luz é reduzida a tal ponto que somente um fóton por segundo passe através das fendas, e com um detector observamos onde o fóton colide (6). À medida que mais fótons passam pelas fendas duplas eles vão colidindo em posições aleatórias no detector de modo que não há como prever onde ocorrerá as próximas colisões. Diferente do esperado do que ocorre na física clássica, ao longo do tempo, as colisões acumuladas formam uma figura típica de uma difração de dupla fenda como na experiência de Young. Outro exemplo, bastante conhecido, é a experiência de Stern-Garlach que considera um feixe de átomos de prata não polarizado atravessando um campo magnético não homogêneo (7). Classicamente, era esperado que os átomos sofressem desvios contínuos de modo a produzir uma figura de distribuição gaussiana. Contudo, o que aparece no detector são apenas dois diferentes estados como resultado da quantização do momento angular. Esses experimentos demonstram a importância dos efeitos quânticos na escala atômica. Por outra parte, para escalas maiores, como no regime mesoscópico, vários comportamentos quânticos em sólidos têm sido observados ao longo dos últimos anos, com relevantes destaques, após o isolamento de materiais bidimensionais e a constatação do efeito Hall anômalo no grafeno (8, 9, 10). Assim, os cientistas têm trabalho com spintrônica (11, 12, 13, 14, 15), conversão de spin em carga (16), férmios de Majorana (17), efeitos da interação spin órbita (18, 19), isolantes topológicos (20), pontos quânticos (21), valetrônica (22) e outros fenômenos e propriedades envolvendo o comportamento quântico na matéria. Além do mais, recentemente, os materiais bidimensionais expandiram seu alcance quântico ainda mais com a demonstração da ordem magnética de longo alcance em materiais de monocamada, como no CrI_3 (23, 24) e a descoberta de fortes correlações eletrônicas e supercondutividade em materiais como a bicamada de grafeno torcida (25, 26).

Por outro lado, as propriedades térmicas, fundamentais para aumentar a performance de dispositivos eletrônicos, que podem ser explicadas pela física clássica, estão envolvidas com as vibrações dos átomos nas redes cristalinas. Deste modo, materiais com condutividade térmica alta ou baixa podem ser estudados para muitas aplicações tecnológicas, como no gerenciamento térmico de dispositivos eletrônicos e fotônicos, na troca de calor, nos conversores de energia e no isolamento térmico. Contudo, muitos problemas relacionados às propriedades térmicas na física da matéria condensada continuam em aberto, uma vez que, a compreensão e a engenharia tem sido um desafio ao longo dos anos, devido à dificuldade em modelar as interações de muitos corpos entre os portadores de energia e a medição térmica de estruturas com formas não ideais, por exemplo, em polímeros

amorfo, sistemas com impurezas e defeitos, como também em problemas relacionados com superfícies, bordas e interfaces.

Neste trabalho realizamos uma investigação das propriedades elétricas e térmicas no grafeno e no siliceno. Para o grafeno, calculamos as estruturas de bandas para diferentes hamiltonianos, determinamos a condutância para diversas realizações e tomamos as suas variâncias, como também, relacionamos o comprimento de correlação com a densidade de picos. Para o siliceno, calculamos a condutividade térmica para diferentes temperaturas, bem como, a relação de dispersão dos fônons e outras propriedades.

1.1 Descrição da metodologia de organização adotada na tese

A tese está organizada em sete capítulos em uma ordem lógica para ilustrar o desenvolvimento do trabalho de investigação.

Neste primeiro capítulo, o objetivo foi expor o interesse em estudar as propriedades quânticas e térmicas em nanoestruturas bidimensionais.

Nos capítulos dois e três, expomos a fundamentação teórica.

No capítulo quatro, apresentamos como as simulações foram feitas.

Nos capítulos cinco e seis, temos os cerne dos trabalhos com os resultados e discussões das propriedades elétricas do grafeno e das propriedades térmicas do siliceno.

Por fim, no capítulo sete, as conclusões gerais e as perspectivas de trabalhos.

2 TRANSPORTE ELÉTRICO

A corrente elétrica é qualquer movimento de cargas de uma região para outra. Em condutores, como o cobre e o alumínio, em uma situação de equilíbrio eletrostático alguns elétrons se movimentam livremente e em direções aleatórias. Logo, não existe nenhum fluxo efetivo, e nenhuma corrente é detectada. Porém, quando um campo elétrico é aplicado, os elétrons movimentam-se em uma direção preferencial no condutor e frequentemente eles colidem com os íons que estão praticamente estáticos. O resultado é que além de um movimento aleatório das partículas carregadas também existe um movimento de arraste que produz a corrente elétrica. Em geral, para condutores macroscópicos à temperatura ambiente, a densidade de corrente é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado, e a essa relação é chamada de lei de Ohm. Sendo a condutância (G) a quantidade física que define quanto bom condutor deva ser em um sistema, para os materiais ôhmicos bidimensionais ela é escrita como

$$G = \sigma \frac{W}{L}, \quad (2.1)$$

onde W é a largura do condutor, L o comprimento e σ é a condutividade elétrica, uma propriedade que independe das dimensões do material. Porém, com os avanços da física e da tecnologia do século XX observou-se que à medida que diminuimos W e L o comportamento da corrente mudava para outros regimes e que estavam associados a três escalas de comprimento: o comprimento de onda de Broglie, o livre caminho médio e o comprimento de relaxação de fase.

Neste capítulo, discutiremos qual é o tratamento adequado para medir a corrente elétrica em sistemas mesoscópicos. Iniciaremos como calcular o número de modos transversais em um condutor. Em seguida, veremos a fórmula de Landauer e Landauer-Büttiker, a função de Green e o modelo de ligação forte. Uma discussão mais detalhada pode ser encontrada nas referências (27, 28, 29).

2.1 Modos transversais

Quando um elétron está confinado em uma região a sua energia será quantizada e os n valores possíveis em um intervalo de energia representam os números de modos transversais ou canais de transporte acessíveis ao sistema. Nesta seção, mostramos como calcular o número de modos transversais para fitas condutoras em diferentes situações e também constatamos que existe uma expressão geral para o número de modos transversais quando as fitas estão na ausência de campo magnético.

Consideremos um guia de onda ideal, bidimensional, com largura W e comprimento infinito. Um elétron nesse guia é completamente livre, exceto nos extremos transversais do

guia em que uma força infinita impede que ele escape. Temos que $U(x) = 0$ e as condições de contorno transversais são dadas por:

$$U(y) = \begin{cases} 0, & \text{se } 0 < y < W \\ +\infty, & \text{caso contrário.} \end{cases}$$

As funções de onda fora do guia serão $\psi(x, y) = 0$ (encontrar a partícula fora do guia é impossível). Dentro do guia a equação de Schrödinger independente do tempo fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi(x, y) = E\psi(x, y).$$

A função de onda pode ser decomposta em duas partes, $\psi(x, y) = \phi(x)\chi(y)$, e assim, o problema pode ser separado em duas equações diferenciais:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\phi}{dx^2} &= -k_x^2\phi \\ \frac{d^2\chi}{dy^2} &= -k_y^2\chi. \end{aligned}$$

onde $k_x = k_y = \sqrt{2mE_i}/\hbar$.

Podemos obter as soluções dessas equações por meio da interpretação física do problema. Uma vez que, ao longo do eixo- x , os elétrons são livres, e as soluções das funções de onda são bem conhecidas. Ao longo do eixo- y , as funções de ondas são refletidas pelas paredes do guia, que é uma situação análoga ao problema quântico de uma partícula em um poço de paredes infinita. Assim, temos as seguintes soluções:

$$\begin{aligned} \phi &= Ae^{ik_x x} \\ \chi &= \sqrt{\frac{2}{W}} \text{sen}(k_y y), \end{aligned}$$

onde

$$k_y = \frac{n\pi}{W}, \text{ com } n = 1, 2, 3, \dots,$$

e n é número de modos transversais. Esse resultado evidencia que a propagação do elétron no guia é quantizada e que a energia deve assumir valores específicos para um determinado número de onda k_x :

$$\begin{aligned} E_n(k_x) &= E_x + E_y \\ &= \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} \\ E_n(k_x) &= \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mW^2} n^2. \end{aligned} \tag{2.2}$$

Uma vez que as propriedades quânticas da função de onda de um elétron em uma fita bidimensional estão contidas nos modos transversais, ou seja, na forma da energia E_y ,

o valor máximo de modos proponentes (M) será dado por

$$E_y = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mW^2} M^2.$$

O que resulta em $M = k_n W / \pi$. Apesar desse resultado ser para um guia ideal, como veremos ao longo desta seção, ele é geral quando se trata de fitas condutoras na ausência de campo magnético, uma vez que, o número de modos transversais não depende dos detalhes do potencial de confinamento. Como estamos interessado em descrever os elétrons em uma rede cristalina, e devemos lembrar que o transporte eletrônico ocorre em torno da energia de Fermi, definimos o número de canais de transportes por:

$$M = \text{Int} \left(\frac{k_f W}{\pi} \right) = \text{Int} \left(\frac{2W}{\lambda_f} \right), \quad (2.3)$$

onde $\text{Int}(x)$ é um número inteiro maior que x , W a largura do condutor, k_f é o módulo do vetor de onda de Fermi e λ_f é comprimento de onda de Fermi.

Em sistemas mesoscópicos, a maior parte dos experimentos envolve fluxo de elétrons através da banda de condução. Neste caso, a dinâmica dos elétrons é descrita pela equação

$$\left(E_s + \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(x, y) \right) \psi(x, y) = E\psi(x, y), \quad (2.4)$$

onde \mathbf{A} é o vetor potencial e m é a massa efetiva. A equação acima é semelhante à equação de Schrödinger, contudo, ela é chamada de equação da massa efetiva para uma única banda. Esta equação representa a propagação de elétrons em uma rede cristalina, porém, os efeitos do potencial periódico não aparecem explicitamente em U , os quais ficam incorporados a massa efetiva sendo uma constante espacial.

Vamos considerar uma fita condutora uniforme ao longo da direção- x e um potencial transversal de confinamento, $U(y)$, ao longo da direção- y . Com um campo magnético perpendicular à fita e constante na direção- z , o qual o vetor potencial pode ser representado na seguinte forma:

$$\mathbf{A} = -By\hat{x} \implies A_x = -By, \quad A_y = 0.$$

Substituindo na Eq. (2.4), obtemos:

$$\begin{aligned} & \left\{ E_s + \frac{1}{2m} \left[\left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x} - eBy \right) \hat{x} - i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \hat{y} \right]^2 + U(y) \right\} \psi(x, y) = E\psi(x, y), \\ & \left\{ E_s + \frac{1}{2m} \left[\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial x} + eBy \right)^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + U(y) \right\} \psi(x, y) = E\psi(x, y), \\ & \left\{ E_s + \frac{1}{2m} \left[-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + 2i\hbar eBy \frac{\partial}{\partial x} + e^2 B^2 y^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] + U(y) \right\} \psi(x, y) = E\psi(x, y). \end{aligned} \quad (2.5)$$

A solução da equação anterior pode ser expressa na forma de ondas planas, dadas por

$$\psi(x, y) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \chi(y), \quad (2.6)$$

onde L é o comprimento do condutor que normaliza a função de onda. Por consequência, a função de onda transversal $\chi(y)$ satisfaz:

$$\left[E_s + \frac{1}{2m} \left(\hbar^2 k^2 + 2\hbar e B k y + e^2 B^2 y^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + U(y) \right] \chi(y) = E \chi(y), \quad (2.7)$$

Em geral, para um potencial $U(y)$ qualquer não é possível encontrar uma solução analítica. Entretanto, em nossa discussão vamos definir um potencial parabólico

$$U(x, y) = U(y) = \frac{1}{2} m \omega_0^2 y^2, \quad (2.8)$$

o qual é uma boa escolha para retratar os elétrons confinados em guias de onda, uma vez que, devido a forma parabólica de $U(y)$ os elétrons tendem a ficar próximos ao vértice.

2.1.1 Elétrons confinados ($U \neq 0$) na ausência de campo magnético ($B = 0$)

Na ausência de campo magnético ($B = 0$), a Eq. (2.7) é reescrita como

$$\left[E_s + \frac{1}{2m} \left(\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega_0^2 y^2 \right] \chi(y) = E \chi(y). \quad (2.9)$$

Na literatura, essa equação diferencial é bem conhecida e remete ao problema do oscilador harmônico em uma dimensão, onde o termo $E_s - \hbar^2 k^2 / 2m$ é tratado como uma perturbação*. Por isso, os autovetores e os autovalores são dados por

$$\chi_{n,k}(y) = e^{-q^2/2} H_n(q), \quad (2.10)$$

$$E(n, k) = E_s + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0, \quad (2.11)$$

onde $q = \sqrt{m\omega_0/\hbar} y$, $n = 0, 1, 2, \dots$ e H_n são os polinômios de Hermite. Logo, a velocidade é dada por

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E(n, k)}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}. \quad (2.12)$$

A Fig. 1 mostra a relação de dispersão. Nela os estados são representados pelo índice n , o qual cada valor de n pertence a uma sub-banda. Também percebemos que entre duas sub-bandas existe um espaçamento igual a $\hbar \omega_0$, e o quanto menor for o confinamento, maior será o valor de ω_0 , assim, mais distantes estarão as sub-bandas, uma vez que, $U(y) = m\omega_0^2 y^2 \Rightarrow \omega_0 \propto y^{-1}$. Para condutores mesoscópicos, que normalmente possuem largura em torno de 5-10 nm, o espaço de sub-bandas é em torno de 100 meV, por isso, uma ou duas bandas são ocupadas nesse intervalo de energia.

* No livro Nouredine Zettili, Quantum mechanics: concepts and applications, second edition, nos capítulos 4 e 9 são encontrados textos sobre o assunto.

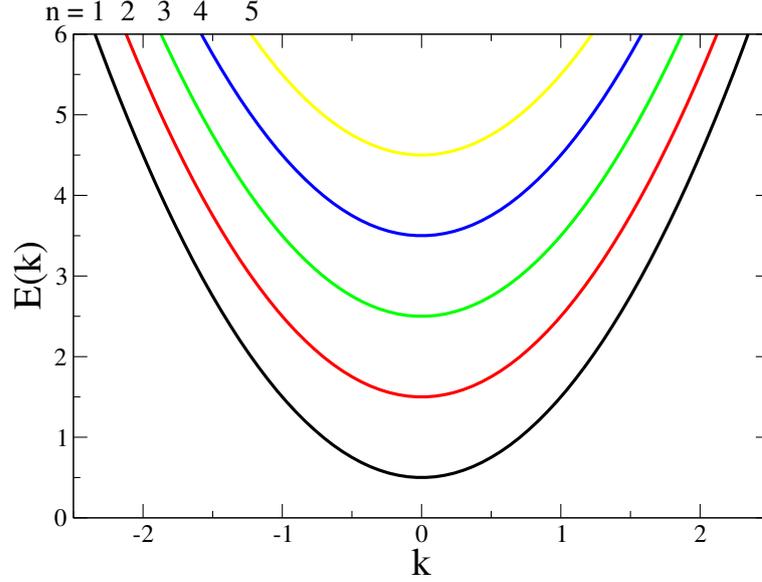


Figura 1 – Relação de dispersão para uma fita condutora com elétrons confinados transversalmente na ausência de um campo magnético. As diferentes sub-bandas são indexadas com os valores de n .

2.1.2 Elétrons livres ($U = 0$) sobre um campo magnético ($B \neq 0$)

Da Eq. (2.7), escolhemos $U(y) = 0$, que resulta em

$$\begin{aligned} \left[E_s + \frac{1}{2m} \left(\hbar^2 k^2 + 2\hbar e B k y + e^2 B^2 y^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right] \chi(y) &= E \chi(y), \\ \left[E_s + \frac{m}{2} \left(\frac{eB}{m} \right)^2 \left(\frac{\hbar^2 k^2}{e^2 B^2} + 2 \frac{\hbar k y}{eB} + y^2 \right) - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \chi(y) &= E \chi(y), \\ \left[E_s + \frac{m\omega_c^2}{2} (y + y_k)^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right] \chi(y) &= E \chi(y), \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde

$$\omega_c = \frac{|e|B}{m} \quad \text{e} \quad y_k = \frac{\hbar k}{eB}. \quad (2.14)$$

A Eq. (2.13) é essencialmente a equação do caso anterior para o oscilador harmônico perturbado. No entanto, as parábolas agora são centradas em $y = -y_k$, em vez de $y = 0$. Do mesmo modo, os autovetores e as autovalores são bem semelhantes

$$\chi_{n,k}(y) = e^{-(q+y_k)^2/2} H_n(q + y_k), \quad (2.15)$$

$$E(n, k) = E_s + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c, \quad (2.16)$$

onde

$$q = \sqrt{m\omega_c/\hbar} y \quad \text{e} \quad q_k = \sqrt{m\omega_c/\hbar} y_k. \quad (2.17)$$

E a velocidade:

$$v = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} = 0. \quad (2.18)$$

Constata-se que a matemática que descreve os estados de sub-bandas elétricos e magnéticos é bastante similar. Porém, a interpretação física deste problema é completamente diferente, o que fica clara ao comparar as Eq. (2.12) e (2.18). No caso de sub-bandas magnéticas, as ondas subjacentes não possuem velocidade de grupo, o que está em acordo com a física clássica, uma vez que um elétron em um campo magnético descreve uma órbita circular fechada, cujo o centro não se move.

2.1.3 Elétrons confinados ($U \neq 0$) sobre um campo magnético ($B \neq 0$)

Por último, vamos analisar o caso geral quando um potencial $U(y)$ e um campo magnético são considerados. Mais uma vez, partindo da Eq. (2.7), com $U \neq 0$ e $B \neq 0$:

$$\left[E_s + \frac{1}{2m} \left(\hbar^2 k^2 + 2\hbar e B k y + e^2 B^2 y^2 - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2} m \omega_0^2 y^2 \right] \chi(y) = E \chi(y). \quad (2.19)$$

Agora, para obter a equação do oscilador harmônico devemos usar o método de completar quadrado, e percebe que:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2m} \left(\hbar^2 k^2 + 2\hbar e B k y + e^2 B^2 y^2 \right) + \frac{1}{2} m \omega_0^2 y^2, \\ &= \frac{m \omega_c^2}{2} (y + y_k)^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 y^2, \\ &= \frac{m}{2} (\omega_c^2 + \omega_0^2) \left[y^2 + 2 \frac{\omega_c^2}{\omega_{c0}^2} y_k y + \frac{\omega_c^2}{\omega_{c0}^2} y_k^2 \right], \\ &= \frac{m}{2} (\omega_c^2 + \omega_0^2) \left[y^2 + 2 \frac{\omega_c^2}{\omega_{c0}^2} y_k y + \underbrace{\frac{\omega_c^4}{\omega_{c0}^4} y_k^2 - \frac{\omega_c^4}{\omega_{c0}^4} y_k^2}_{=0} + \frac{\omega_c^2}{\omega_{c0}^2} y_k^2 \right], \\ &= \frac{m}{2} (\omega_c^2 + \omega_0^2) \left[\left(y + \frac{\omega_c^2}{\omega_0^2} y_k \right)^2 + \left(\frac{\omega_c^2}{\omega_{c0}^2} - \frac{\omega_c^4}{\omega_{c0}^4} \right) y_k^2 \right], \\ &= \frac{m \omega_{c0}^2}{2} \left(y + \frac{\omega_c^2}{\omega_0^2} y_k \right)^2 + \frac{m \omega_0^2 \omega_c^2}{2 \omega_{c0}^2} y_k^2, \end{aligned} \quad (2.20)$$

onde $\omega_{c0}^2 = \omega_c^2 + \omega_0^2$. Logo, a Eq. (2.19) fica:

$$\left[E_s - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{m \omega_0^2 \omega_c^2}{2 \omega_{c0}^2} y_k^2 + \frac{m \omega_{c0}^2}{2} \left(y + \frac{\omega_c^2}{\omega_0^2} y_k \right)^2 \right] \chi(y) = E \chi(y). \quad (2.21)$$

Já os autovetores e autovalores, respectivamente, são dados por

$$\chi(y) = e^{(q + \omega_c^2 q_k / \omega_{c0}^2)^2 / 2} H_n(q + \omega_c^2 q_k / \omega_{c0}^2) \quad (2.22)$$

e

$$\begin{aligned} E(n, k) &= E_s + \frac{m \omega_0^2 \omega_c^2}{2 \omega_{c0}^2} y_k^2 + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{c0} \\ &= E_s + \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{c0} + \frac{\hbar^2 k^2 \omega_0^2}{2m \omega_{c0}^2}. \end{aligned} \quad (2.23)$$

E a velocidade:

$$v = \frac{1}{2} \frac{\partial E(n, k)}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m} \frac{\omega_0^2}{\omega_{c0}^2}. \quad (2.24)$$

Pela relação de dispersão, Eq. (2.23), percebe-se que ela tem uma forma similar ao caso anterior quando o campo magnético era nulo, de forma que as alterações causadas pelos os parâmetros ω_{c0} e ω_0 pode ser considerada como uma mudança no valor da massa efetiva:

$$m \longrightarrow m \left(1 + \frac{\omega_c^2}{\omega_0^2} \right) \quad (2.25)$$

Das Eqs.(2.10), (2.15) e (2.22), ao aplicar as condições de contorno periódicas ao problema, podemos estimas o número de modos transversais. Portanto, a partir dos resultados expostos, na ausência de campo magnético, a natureza do potencial de confinamento não importa. Como podemos ver ao comparar as Eqs. (2.2) e (2.11), ambos são proporcionais a k^2 e o que muda é o deslocamento do vértice da origem. Temos que os valores de k_y são espaçados por valores de $2\pi/W$ e cada k_y corresponde a um modo transversal. Assim, sobre uma energia E_f o modo propaga-se entre os valores de $-k_y < k_f < k_y$. Consequentemente, o número total de modos transversais é dado por:

$$M = \text{Int} \left(\frac{k_f W}{\pi} \right) = \text{Int} \left(\frac{2W}{\lambda_f} \right). \quad (2.26)$$

2.2 Resistência de contato

Vamos considerar um condutor entre dois contatos metálicos que produz uma corrente elétrica. Podemos perceber da Eq. (2.1) à medida que diminuimos o comprimento do condutor, a condutância aumenta e ela poderia crescer indefinidamente. Contudo, as experiências mostram que a condutância, para amostras com comprimentos menores que o livre caminho médio dos elétrons, alcança um valor limite.

Diante de tal situação para os quais os condutores são balísticos, uma vez que são menores que o livre caminho médio dos elétrons, e assim, não haveria espalhamento entre os elétrons, uma questão é elaborada: de onde surge a resistência que impede o aumento indefinido da corrente? A resposta pra tal pergunta está no que ocorre nos contatos entre o condutor balístico e com os contatos metálicos, pois, a resistência surge pela interferência entre eles. Por essa razão, definimos a quantidade G_c^{-1} , denominada resistência de contato. Isso ocorre porque a corrente nos contatos metálicos é transportada em uma quantidade enorme de modos transversais, entretanto no condutor apenas alguns modos são disponíveis. Então, a corrente ao chega na interface entre o contato metálico e o condutor redistribui-se causando uma interferência que produz a resistência.

Vamos considerar um condutor balístico entre dois contatos e sobre uma diferença de potencial eletroquímico $\mu_1 - \mu_2$, de modo a produzir uma corrente. Para calcular a

resistência de contato (G_c^{-1}), vamos assumir que não ocorre reflexão quando o elétron passa do condutor balístico para o contato, por outro lado, quando o elétron passa do contato para o condutor a reflexão ou a probabilidade de ser refletido é relativamente grande. Assim, um elétron ao entrar num condutor não sofre reflexão. Essas considerações estão em acordo com cálculos numéricos (30) nos qual os autores mostram que a energia dos elétrons quando não está próxima à parte inferior da banda eles passam pelo condutor com uma taxa de reflexão insignificante.

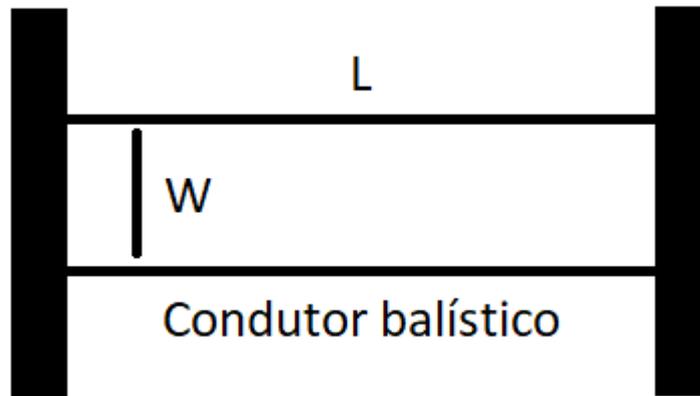


Figura 2 – Um condutor balístico entre dois contatos.

O problema é ilustrado na Fig. 2. Nela temos um condutor balístico com comprimento L e largura W entre dois contatos sobre uma diferença de potencial eletroquímico $\mu_1 - \mu_2$. Assumindo que os elétrons não são refletidos quando passa do condutor para o contato, podemos ter dois fluxos de correntes dentro do condutor, um na direção $+\hat{x}$ devido aos elétrons que passam do contato esquerdo, e outro na direção $-\hat{x}$ por causa dos elétrons que passam pelo contato direito. Então, os estados $+k$ no condutor são ocupados apenas por elétrons que se originam no contato esquerdo, enquanto, os estados $-k$ são ocupados apenas por elétrons que passam pelo contato direito. Assim, ao calcular a corrente em uma direção específica $+\hat{x}$ ou $-\hat{x}$ podemos assumir que a função distribuição será apenas populada por estado $+k$ ou $-k$, respectivamente, o que simplifica os cálculos para obter a corrente.

Vamos calcular a corrente através do condutor. Primeiro analisaremos o caso no qual há apenas um modo transversal acessível ao sistema, e a ocupação de um estado $+k$ é dada pela função $f^+(E)$ (por exemplo, para férmios, essa função seria a distribuição Fermi-Dirac). Sabemos que para um gás de elétrons uniforme com n_e elétrons por unidade de comprimento a densidade de corrente é dado por $J = env_a$, onde e é a carga do elétron, n é o número de elétrons livres por unidade de comprimento e v_a a velocidade média de arraste dos elétrons [†]. Sendo $f^+(E)$ uma função de distribuição, ou seja, ela fornece

[†] Veja: Young & Freedman. Física III. Capítulo 25, sessão 25.6 teoria da condução em metais.

o número de elétrons que ocupa um estado k , podemos substituir $n \rightarrow \sum_k f^+(E)/L$, e assim, a corrente de elétrons em um estado k é escrito como

$$\begin{aligned} I^+ &= e \sum_k \frac{f^+(E)}{L} v \\ &= e \sum_k \frac{f^+(E)}{L} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \\ I^+ &= \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Dos estudos do modelo quântico do gás de elétrons de Sommerfeld[‡], essa somatória, no caso unidimensional, pode ser convertida em uma integral pela seguinte aproximação:

$$\sum_k \rightarrow 2 \times \frac{L}{2\pi} \int dk, \quad (2.28)$$

onde o número 2 antes da integral é devido ao princípio de exclusão de Pauli (spin up e down). Portanto, obtemos

$$\begin{aligned} I^+ &= \frac{e}{\pi} \int dk \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E) \\ I^+ &= \frac{2e}{h} \int_{\varepsilon}^{+\infty} f^+(E) dE, \end{aligned}$$

onde ε é a energia de corte para o modo transversal.

Por fim, esse resultado pode ser estendido para guias de ondas com vários modos transversais. Portanto, a corrente no condutor carregada por $+k$ estados é escrito como:

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} f^+(E) M(E) dE, \quad (2.29)$$

onde $M(E)$ é o número de modos transversais que estão acima/abaixo da energia de corte E .

Vamos tratar os elétrons como férmions, ou seja, são distribuídos de acordo com a distribuição Fermi-Dirac. Além do mais, para simplificar os cálculos consideramos que os sistemas estão à temperatura nula ($T=0$ K). Sabemos que quando $T = 0$, a função distribuição Fermi-Dirac é igual a um, $f^+(E) = 1$. Também assumimos que o número de modos M seja constante no intervalo de energia $\mu_1 > E > \mu_2$, temos:

$$I = \frac{2e}{h} M \int_{\mu_2}^{\mu_1} dE.$$

onde I é a corrente líquida que passa pelo condutor balístico. Note que definimos a corrente líquida $I = I^+$, uma vez que, o condutor é balístico os elétrons que chegam ao guia

[‡] Veja: Ivan S. Oliveira. Introdução à física do estado sólido. 2 ed. Capítulo 2.

direto são todos transmitidos com probabilidade $T = 1$. Resolvendo essa simples integral e multiplicando por $1 = e/e$,

$$I = \frac{2e^2}{h} M \frac{\mu_1 - \mu_2}{e}. \quad (2.30)$$

Uma comparação dessa corrente com a corrente elétrica da eletrodinâmica clássica, $I = V/R = GV$, temos que o termo $2e^2M/h = G$, e o termo $(\mu_1 - \mu_2)/e = V$. Note a importância de se multiplicar por e/e para que cada termo esteja na unidade adequada. Portanto, para os sistemas mesoscópicos definimos a resistência de contato por:

$$G_c^{-1} = \frac{h}{2e^2M} = \frac{(\mu_1 - \mu_2)/e}{I} \approx \frac{12.9\Omega}{M}. \quad (2.31)$$

No caso de um condutor com um único modo de propagação o valor da resistência de contato não é desprezível, mas à medida que aumentamos o M o valor de G_c^{-1} diminui.

2.3 A fórmula de Landauer

Na seção anterior, a resistência de contato (G_c^{-1}) foi determinada para condutores balísticos, mas aqui estamos interessado em condutores com comprimentos maiores que o livre caminho médio dos elétrons. Para isso assumimos que os guias são ideais (guias balísticos) e cada um possui M canais de transporte. Um fluxo de elétrons que entra no condutor passar por duas etapas: os elétrons entram no condutor pelo contato esquerdo sem sofrer nenhuma reflexão, e em seguida eles poderão ser transmitidos ao chegar no contato direito com uma probabilidade de transmissão T ou sofre uma reflexão com uma probabilidade de reflexão $1 - T$. Então, da Eq. (2.30), a corrente de elétrons que entra a parti do guia 1 é dado por:

$$I_1^+ = \frac{2e}{h} M (\mu_1 - \mu_2).$$

A corrente que sai do condutor para o guia 2 é simplesmente a corrente I_1^+ vezes a probabilidade de transmissão T :

$$I_2^+ = \frac{2e}{h} MT (\mu_1 - \mu_2).$$

O resto da corrente é refletido para o condutor com uma probabilidade $1 - T$:

$$I_1^- = \frac{2e}{h} M (1 - T) (\mu_1 - \mu_2).$$

Então, a corrente líquida em qualquer ponto no condutor:

$$I = I_1^+ - I_1^- = I_2^+ = \frac{2e}{h} MT (\mu_1 - \mu_2). \quad (2.32)$$

Consequentemente, pela Eq. (2.31), a condutância é dado por

$$G = \frac{eI}{\mu_1 - \mu_2} = \frac{2e^2}{h} MT, \quad (2.33)$$

onde M é número de canais de transporte e T a probabilidade de transmissão. Essa expressão é a denominada fórmula de Landauer. O valor da condutância foi obtido sem discutimos qualquer detalhe microscópico que ocorre dentro do condutor, informação essa que fica contida no termo T , contudo de um ponto vista experimental basta medir a corrente que sai do condutor I_2^+ .

2.4 A fórmula de Landauer-Büttiker

Como a condutância pode ser obtida para sistemas com mais de dois terminais (contato ou guias de ondas) acoplados ao condutor? Esse problema foi solucionado por Büttiker, desde que não haja diferença significativa entre a corrente e a diferença de potencial, ele estende a fórmula de Landauer somando as contribuições de todos os terminais:

$$I_p = \frac{2e}{h} \sum_q (\bar{T}_{qp} \mu_p - \bar{T}_{pq} \mu_q), \quad (2.34)$$

onde \sum_q é uma somatória sobre todos os terminais e $\bar{T}_{qp} = M_{qp} T_{qp}$ é o produto da probabilidade de transmissão T_{qp} de um fluxo de elétrons do terminal p para o terminal q com o número de canais de transporte M entre eles, assim, \bar{T}_{qp} é chamada função de transmissão.

As funções de transmissões satisfazem uma regra chamara “regra de soma”, no qual garante que quando todos os potenciais químicos forem iguais nenhuma corrente será produzida, então:

$$\sum_q \bar{T}_{qp} = \sum_q \bar{T}_{pq}. \quad (2.35)$$

O que nos permite reescrever a Eq. (2.34) em uma forma equivalente

$$I_p = \frac{2e}{h} \sum_q \bar{T}_{pq} (\mu_p - \mu_q). \quad (2.36)$$

Sendo $V = \mu/e$, e

$$G_{pq} = \frac{2e^2}{h} \bar{T}_{pq}. \quad (2.37)$$

Portanto, a Eq. (2.36) fica

$$I_p = \sum_q G_{pq} (V_p - V_q), \quad (2.38)$$

e a regra de soma também pode ser reescrita, como

$$\sum_q G_{qp} = \sum_q G_{pq}. \quad (2.39)$$

Para exemplificar o uso da fórmula de Landauer-Büttiker, consideremos um circuito fechado com três terminais, e em seguida, desejamos obter os valores das resistências. Então, pela Eq. (2.38):

$$\begin{aligned} I_1 &= G_{12}(V_1 - V_2) + G_{13}(V_1 - V_3), \\ I_2 &= G_{21}(V_2 - V_1) + G_{23}(V_2 - V_3), \\ I_3 &= G_{31}(V_3 - V_1) + G_{32}(V_3 - V_2). \end{aligned}$$

Com um pouco de álgebra chegamos na seguinte representação matricial:

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{12} + G_{13} & -G_{12} & -G_{13} \\ -G_{21} & G_{21} + G_{23} & -G_{23} \\ -G_{31} & -G_{32} & G_{31} + G_{32} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{bmatrix}.$$

No qual essa matriz ainda pode ser reduzida. Pois, pela lei Kirchhoff sabemos que $I_1 + I_2 + I_3 = 0$, então as três equações não são independentes e apenas precisamos obter as correntes I_1 e I_2 , uma vez que $I_1 + I_2 = -I_3$. Além do mais, tomamos $V_3 = 0$ com um potencial de referência. O que nos leva a

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{12} + G_{13} & -G_{12} \\ -G_{21} & G_{21} + G_{23} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix}.$$

Invertendo essa equação obtemos:

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} \\ R_{21} & R_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \end{bmatrix},$$

onde a matriz R é definida como:

$$R = \begin{bmatrix} G_{12} + G_{13} & -G_{12} \\ -G_{21} & G_{21} + G_{23} \end{bmatrix}^{-1}$$

Na Fig. 3, apresentamos duas configurações para o sistema com três terminais. Na primeira, uma corrente é imposta entre os terminais 1 e 3 e um voltímetro é colocado em contato com o terminal 2 e 3 para medir a diferença de potencial (ddp) entre eles. Na segunda, a configuração é invertida, uma corrente é imposta entre os terminais 2 e 3 e um voltímetro é colocado entre os terminais 1 e 3.

Visto que estamos interessado em medir a resistência devido a corrente que passa pelo terminal 3. Pela Fig. 3.a, nenhuma corrente passa pelo terminal 2, temos:

$$R_{3t} = \left(\frac{V_2}{I_1} \right)_{I_2=0} = \left(\frac{R_{21}I_1 + R_{22}I_2}{I_1} \right)_{I_2=0} = R_{21}.$$

Para a segunda configuração, Fig. 3.b, nenhuma corrente passa pelo terminal 1, então:

$$R'_{3t} = \left(\frac{V_1}{I_2} \right)_{I_1=0} = \left(\frac{R_{11}I_1 + R_{12}I_2}{I_2} \right)_{I_1=0} = R_{12}.$$

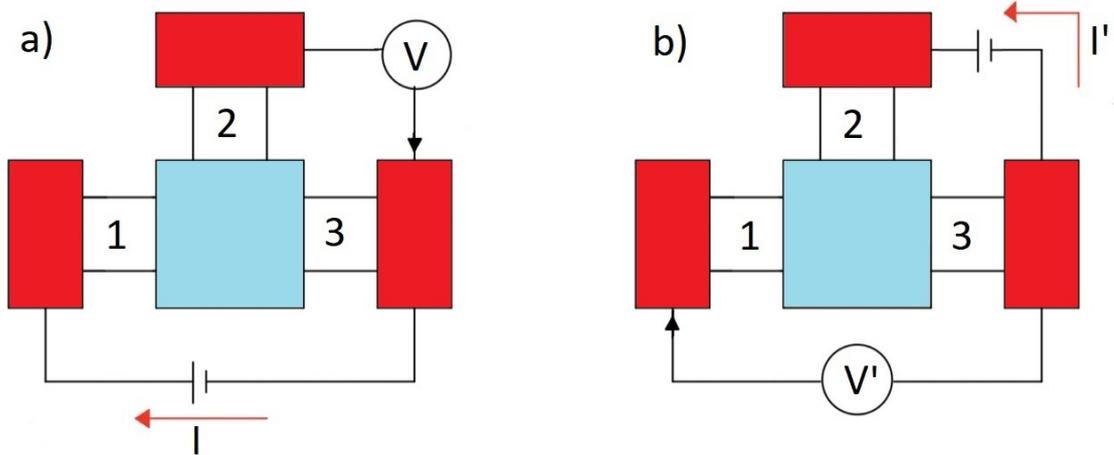


Figura 3 – Condutores com três terminais.

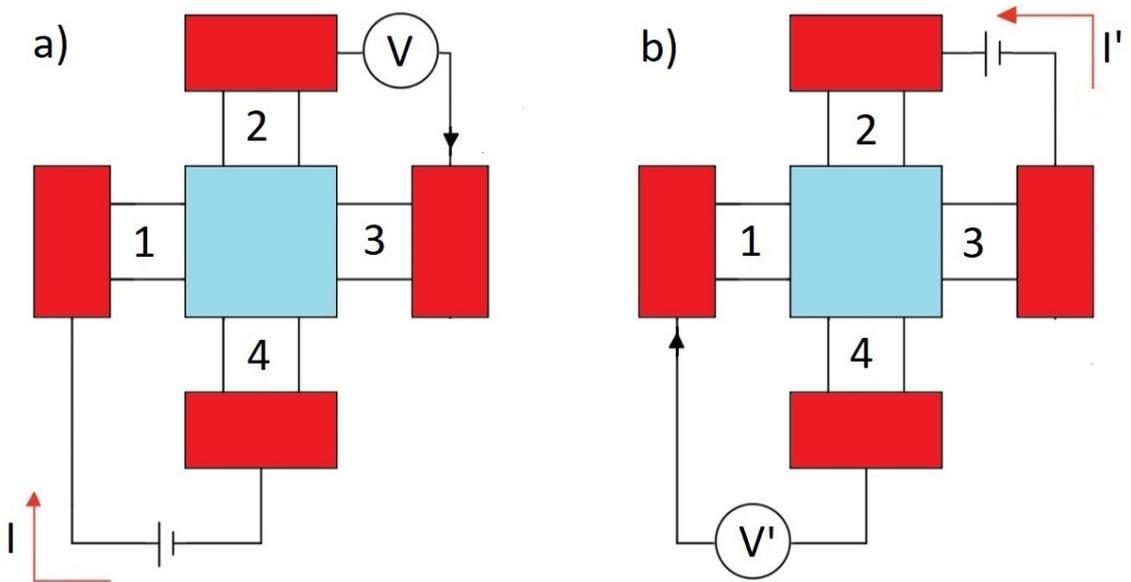


Figura 4 – Condutores com quatro terminais.

Lembre-se, que $V_3 = 0$, pois, é o potencial de referência. Os valores de R_{21} e R_{12} podem ser obtidos através dos valores dos G_{ij} , que como veremos em seções posteriores são determinados via matriz de espalhamento S .

O próximo exemplo é um condutor conectado a quatro terminais. De modo análogo, temos pela Eq. (2.38):

$$\begin{aligned}
 I_1 &= G_{12}(V_1 - V_2) + G_{13}(V_1 - V_3) + G_{14}(V_1 - V_4), \\
 I_2 &= G_{21}(V_2 - V_1) + G_{23}(V_2 - V_3) + G_{24}(V_2 - V_4), \\
 I_3 &= G_{31}(V_3 - V_1) + G_{32}(V_3 - V_2) + G_3(V_3 - V_4), \\
 I_4 &= G_{41}(V_4 - V_1) + G_{42}(V_4 - V_2) + G_{43}(V_4 - V_3).
 \end{aligned}$$

No qual obtemos

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \\ I_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{12} + G_{13} + G_{14} & -G_{12} & -G_{13} & -G_{14} \\ -G_{21} & G_{21} + G_{23} + G_{24} & -G_{23} & -G_{24} \\ -G_{31} & -G_{32} & G_{31} + G_{32} + G_{42} & -G_{34} \\ -G_{41} & -G_{42} & -G_{43} & G_{41} + G_{42} + G_{43} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix}.$$

Mais uma vez, pela lei Kirchhoff $I_1 + I_2 + I_3 + I_4 = 0$, e tomamos $V_4 = 0$ como o potencial de referência, obtemos a seguinte equação matricial:

$$\begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} G_{12} + G_{13} + G_{14} & -G_{12} & -G_{13} \\ -G_{21} & G_{21} + G_{23} + G_{24} & -G_{23} \\ -G_{31} & -G_{32} & G_{31} + G_{32} + G_{42} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{bmatrix}.$$

Invertendo

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} \\ R_{21} & R_{22} & R_{23} \\ R_{31} & R_{32} & R_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ I_3 \end{bmatrix},$$

onde a matriz R é definida como

$$R = \begin{bmatrix} G_{12} + G_{13} + G_{14} & -G_{12} & -G_{13} \\ -G_{21} & G_{21} + G_{23} + G_{24} & -G_{23} \\ -G_{31} & -G_{32} & G_{31} + G_{32} + G_{42} \end{bmatrix}^{-1}.$$

Na Fig. 4, apresentamos duas configurações no qual desejamos medir a resistência.

Na primeira, Fig. 4.a, nenhuma corrente passa pelos terminais 2 e 3, então:

$$\begin{aligned} R_{4t} &= \left(\frac{V_2 - V_3}{I_1} \right)_{I_2=I_3=0} \\ &= \left[\frac{(R_{21}I_1 + R_{23}I_2 + R_{24}I_3) - (R_{31}I_1 + R_{34}I_2 + R_{33}I_3)}{I_1} \right]_{I_2=I_3=0} \\ R_{4t} &= R_{21} - R_{31} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Pela segunda configuração, Fig. 4.b, não há corrente pelo terminal 1 e $I_2 = -I_3$, assim:

$$\begin{aligned} R'_{4t} &= \left(\frac{V_4 - V_1}{I_2} \right)_{I_1=0, I_2=-I_3} \\ &= \left[\frac{0 - (R_{12}I_1 + R_{12}I_2 + R_{13}I_3)}{I_2} \right]_{I_1=0, I_2=-I_3} \\ R'_{4t} &= R_{12} - R_{13} \end{aligned} \quad (2.41)$$

2.5 A função de transmissão e a matriz de espalhamento

Nesta seção vamos estudar os detalhes microscópicos que ocorrem dentro de um condutor mesoscópico para obter a função de transmissão e, conseqüentemente, calcular

a condutância. Iniciamos estudando o caso quando o transporte elétrico for coerente, ou seja, quando o comprimento do condutor for muito menor que o comprimento de fase de relaxação. Em seguida, vamos para o caso de grandes condutores (não coerentes) com comprimentos maiores que o comprimento de fase de relaxação, no qual é conveniente obter várias matrizes de espalhamento dividindo o condutor em várias partes, de modo que cada parte seja tratado com um condutor coerente. Essa aproximação fenomenológica providencia uma satisfatória descrição do transporte não coerente, sem a necessidade de usar complexas ferramentas matemáticas.

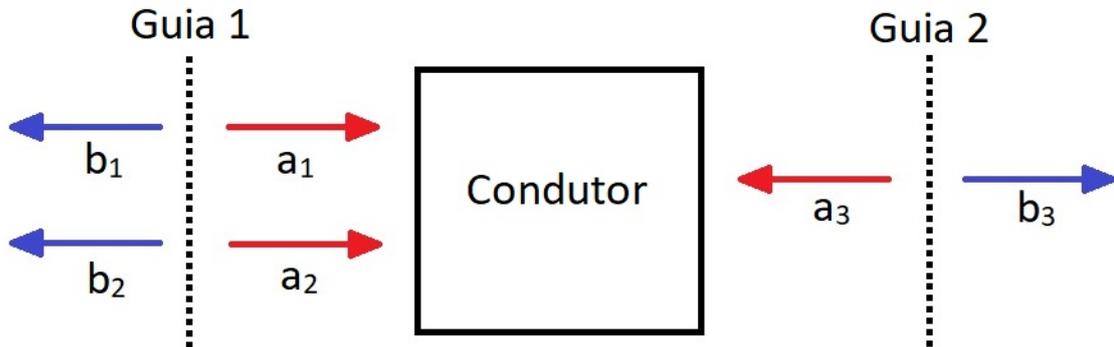


Figura 5 – Representação de um condutor por meio da matriz de espalhamento.

Um condutor coerente com uma energia E pode ser caracterizado em termo de uma matriz de espalhamento [*scattering matrix* (matriz-S)] que relatada as amplitudes das funções de ondas que são refletidas e transmitidas dentro do condutor entre os diferentes guias de ondas. A Fig. 5, representa o caso para um condutor conectado a dois guias de ondas com três modos propagantes, no qual podemos escrever os modos das amplitudes que entram nos guias pela seguinte relação:

$$\begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}, \quad (2.42)$$

onde os a_i e b_i são as amplitudes dos modos que entram e saem nos guias de ondas, respectivamente; a primeira matriz depois da igualdade é a matriz de espalhamento. O número de modos propagantes em cada guia de onda p é dado por $M_p(E)$. Então, o número total de modos propagantes é soma de todos os números de modos propagantes em cada guia de onda:

$$M_T(E) = \sum_p M_p(E), \quad (2.43)$$

e a matriz de espalhamento tem dimensões de $M_T \times M_T$.

A probabilidade de transmissão T_{nm} é obtido tomando do módulo do correspondente elemento da matriz espalhamento

$$T_{mn} = |s_{mn}|^2. \quad (2.44)$$

Como estamos interessado na função de transmissão \bar{T}_{pq} de um elétron de um guia q para um guia p , que é dado pela soma das probabilidades de transmissões T_{nm} sobre todos os modos m no guia q e de todos os modos n no guia p :

$$\bar{T}_{pq} = \sum_{m \in q} \sum_{n \in p} T_{nm}. \quad (2.45)$$

Para assegurar que a corrente seja conservada a matriz de espalhamento deve ser unitária. Pela notação de Dirac podemos escrever

$$|b\rangle = \hat{S} |a\rangle, \quad (2.46)$$

onde o operador \hat{S} é uma matriz com dimensão de $M_T \times M_T$, os kets $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são vetores colunas que representam as amplitudes das funções de ondas que entram e saem dos guias de ondas, respectivamente, com dimensões M_T . Para que a corrente seja conservada devemos ter

$$\begin{aligned} \sum_m |a_m|^2 &= \sum_m |b_m|^2 \\ \langle a|a\rangle &= \langle b|b\rangle \\ \langle a|a\rangle &= \langle a|\hat{S}^\dagger \hat{S}|a\rangle. \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} \langle b|b\rangle &= \langle a|a\rangle \\ \langle b|b\rangle &= \langle b|\hat{S}\hat{S}^\dagger|b\rangle \end{aligned}$$

Portanto, está mostrado que a matriz de espalhamento deve ser unitária, uma vez que,

$$\hat{S}^\dagger \hat{S} = \hat{S} \hat{S}^\dagger = \hat{I}. \quad (2.47)$$

Por exemplo, vamos definir um operador \hat{S} com dimensões 2×2 . Temos

$$\begin{aligned} I &= \hat{S}^\dagger \hat{S} \\ &= \begin{bmatrix} s_{11}^* & s_{21}^* \\ s_{12}^* & s_{22}^* \end{bmatrix} \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} \\ s_{21} & s_{22} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} s_{11}^* s_{11} + s_{21}^* s_{21} & s_{11}^* s_{12} + s_{21}^* s_{22} \\ s_{12}^* s_{11} + s_{22}^* s_{21} & s_{12}^* s_{12} + s_{22}^* s_{22} \end{bmatrix}. \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} |s_{11}|^2 + |s_{21}|^2 & s_{11}^* s_{12} + s_{21}^* s_{22} \\ s_{12}^* s_{11} + s_{22}^* s_{21} & |s_{12}|^2 + |s_{22}|^2 \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} I &= \hat{S} \hat{S}^\dagger \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} |s_{11}|^2 + |s_{12}|^2 & s_{21}^* s_{11} + s_{22}^* s_{12} \\ s_{11}^* s_{21} + s_{12}^* s_{22} & |s_{21}|^2 + |s_{22}|^2 \end{bmatrix}, \end{aligned}$$

Destas igualdades é fácil ver que os elementos da matriz-S satisfazem a relação

$$\sum_{m=1}^{M_T} |s_{mn}|^2 = 1 = \sum_{m=1}^{M_T} |s_{nm}|^2. \quad (2.48)$$

O lado esquerdo desta relação representa a soma de todas as probabilidades de transmissões de um elétron que entre por um modo n e sai em algum modo m . Essa soma deve ser igual a 1, uma vez que o elétron deve passar por algum desses possíveis modos m , ou seja, a carga é conservada.

Devido a conservação da carga a função de transmissão \bar{T} obedece a uma regra de soma:

$$\sum_q \bar{T}_{pq}(E) = \sum_q \bar{T}_{qp}(E) = M_p(E). \quad (2.49)$$

Podemos demonstrar essa regra da seguinte maneira:

$$\sum_q \bar{T}_{qp} = \sum_q \sum_{m \in q} \sum_{n \in p} T_{mn}$$

as somatórias $\sum_q \sum_{m \in q}$ contam todos modos propagantes em todos os guias de ondas e,

assim, fazemos a seguinte substituição $\sum_q \sum_{m \in q} = \sum_{m=1}^{M_T}$. Então,

$$\begin{aligned} \sum_q \bar{T}_{qp} &= \sum_{n \in p} \underbrace{\sum_{m=1}^{M_T} |s_{mn}|^2}_1 \\ &= \sum_{n \in p} 1 \\ \sum_q \bar{T}_{qp} &= M_p. \end{aligned}$$

Do mesmo modo,

$$\begin{aligned} \sum_q \bar{T}_{pq} &= \sum_q \sum_{m \in q} \sum_{n \in p} T_{nm} \\ &= \sum_{n \in p} \underbrace{\sum_{m=1}^{M_T} |s_{nm}|^2}_1 \\ \sum_q \bar{T}_{pq} &= M_p. \end{aligned}$$

Por exemplo, para um sistema conectado a três terminais ($N = 3$), a função de transmissão \bar{T}_{qp} tem uma forma de uma matriz com dimensões 3x3 e as regras de soma aplica-se de acordo com a tabela 1. Assim, constatamos que as regras de soma exigem que os elementos em cada linha e cada coluna se somem de modo para igualar o número de modos para o respectivo terminal.

\bar{T}_{qp}	$q = 1$	$q = 2$	$q = 3$	soma
$p = 1$	T_{11}	T_{12}	T_{13}	M_1
$p = 2$	T_{21}	T_{22}	T_{23}	M_2
$p = 3$	T_{31}	T_{32}	T_{33}	M_3
soma	M_1	M_2	M_3	

Tabela 1 – Exemplo da aplicação da regra de soma para um sistemas com três terminais.

Em adicional, é interessante notar que as regras de somam para um dispositivo com dois terminais impões uma reciprocidade a função de transmissão, mesmo que um campo magnético seja aplicado, ou seja, $\bar{T}_{12} = \bar{T}_{21}$. Sendo a matriz de transmissão para um dispositivo conectado a dois terminais dado por

$$\bar{T} = \begin{bmatrix} \bar{T}_{11} & \bar{T}_{12} \\ \bar{T}_{21} & \bar{T}_{22} \end{bmatrix},$$

pelas regras de soma obtemos $\bar{T}_{11} + \bar{T}_{12} = M_1 = \bar{T}_{11} + \bar{T}_{21}$. Portanto, $\bar{T}_{12} = \bar{T}_{21}$, que impões a reciprocidade.

Outra relação de reciprocidade, no regime do transporte coerente, está envolvida com a simetria da matriz-S. Ela garante que a reversa transporta da matriz-S mantém a forma da matriz-S:

$$S_{+B} = S_{-B}^T \Rightarrow [s_{mn}]_{+B} = [s_{nm}]_{-B}, \quad (2.50)$$

onde $+B$ e $-B$ são campos magnéticos aplicados nas direções \hat{r} e $-\hat{r}$, respectivamente. Para provar essa relação, vamos tomar a equação de Schrödinger da massa efetiva:

$$\left[E_s + \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(x, y) \right] \Psi(x, y) = E\Psi(x, y), \quad (2.51)$$

para obter a matriz-S que conecta as amplitudes de saídas com as amplitudes de entradas ($|b\rangle = \hat{S}|a\rangle$). Se aplicamos o complexo conjugado na equação anterior:

$$\left[E_s + \frac{(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(x, y) \right] \Psi^*(x, y) = E\Psi^*(x, y), \quad (2.52)$$

e ao mesmo tempo tomando o reverso do vetor potencial magnético (consequentemente, o sentido contrário do campo magnético), ou seja, $(-i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2 \rightarrow (-i\hbar\nabla - e\mathbf{A})^2 = (i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2$:

$$\left[E_s + \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(x, y) \right] \Psi^*(x, y) = E\Psi^*(x, y). \quad (2.53)$$

Podemos observar que o operador diferencial nas Eqs. (2.51) e (2.53) são idênticos. Isso significa que

$$\Psi_{-B}^* = \Psi_{+B}. \quad (2.54)$$

Se a solução da Eq. de Schrödinger for conhecida para um campo magnético $+B$, então para o caso de um campo magnético $-B$ basta aplicar o complexo conjugado na solução

anterior. Note também, que ao tomar o complexo conjugado a função de onda de entrada se converte na função de onda de saída. Logo,

$$\begin{aligned} |b\rangle &= S_{+B} |a\rangle \\ |b^*\rangle &= S_{+B}^* |a^*\rangle. \end{aligned}$$

Assim, devemos ter

$$\begin{aligned} |a^*\rangle &= S_{-B} |b^*\rangle \\ |b^*\rangle &= S_{+B}^{-1} |a^*\rangle. \end{aligned}$$

Consequentemente,

$$S_{+B}^* = S_{-B}^{-1},$$

sendo a matriz-S unitária ela satisfaz a propriedade: $S^\dagger S = I \implies S^{-1} = S^\dagger$. Então,

$$\begin{aligned} S_{+B}^* &= S_{-B}^\dagger \\ S_{+B} &= S_{-B}^T \end{aligned}$$

Da função de transmissão, Eqs. (2.45) e (2.44), obtemos

$$\begin{aligned} [\overline{T}_{pq}]_{+B} &= \sum_{m \in p} \sum_{n \in q} [T_{nm}]_{+B} \\ &= \sum_{m \in p} \sum_{n \in q} |s_{mn}|_{+B}^2 \\ &= \sum_{m \in p} \sum_{n \in q} |s_{nm}|_{-B}^2 \\ &= \sum_{m \in p} \sum_{n \in q} [T_{nm}]_{-B} \\ [\overline{T}_{pq}]_{+B} &= [\overline{T}_{qp}]_{-B}. \end{aligned} \tag{2.55}$$

Consequentemente, pela Eq. (2.37):

$$[G_{pq}]_{+B} = [G_{qp}]_{-B}, \tag{2.56}$$

alcançamos o resultado desejado. É importante mencionar que essa propriedade da reciprocidade se mantém válida apenas para pequenas voltagens, ao contrário das regras de somas vista anteriormente que são independentes da voltagem aplicada. A razão para isso se deve que ao provarmos a Eq. (2.50) assumimos que o potencial eletrostático $U(x, y)$ dentro do condutor permanece invariável quando o campo magnético foi aplicado. Contudo, para grandes voltagens tal condição não se mantém, uma vez que a voltagem Hall inverte quando o campo magnético é invertido. Para pequenas voltagens o potencial eletrostático essencialmente se mantém o mesmo e é possível mostrar que a distribuição de $U(x, y)$ é inalterado quando o campo magnético é invertido.

2.6 Combinação das matrizes-S

Em princípio, podemos construir a matriz-S diretamente através da solução de Schrödinger usando o formalismo descrito na seção anterior. Contudo, na prática é difícil lidar com condutores cujas dimensões excedem algumas dezenas de comprimentos de onda porque o tamanho da matriz que precisa ser invertida. A solução para esse problema é dividir o condutor em duas ou mais partes, calcular individualmente cada matriz-S e depois combinar as matrizes.

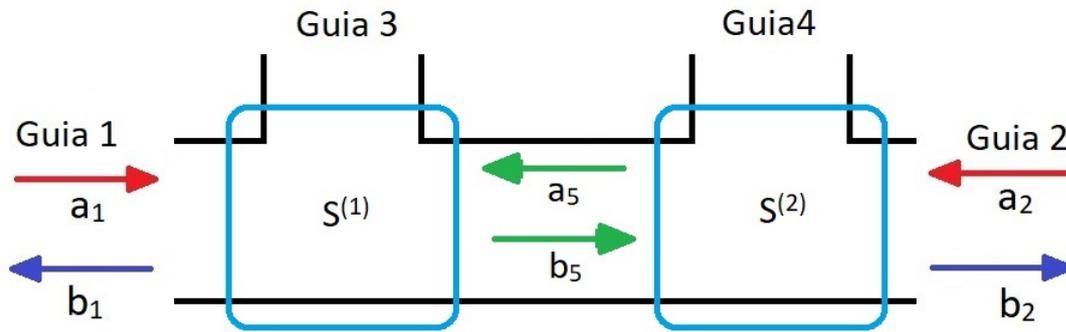


Figura 6 – Esquema de divisão de um condutor em duas matrizes de espalhamento para encontrar a matriz de espalhamento total do sistema.

Vamos denotar o símbolo \otimes como a regra de soma entre as matrizes-S. Na Fig. 6, exemplificamos como dividimos o condutor em duas matrizes-S e, assim, obtemos duas equações matriciais:

$$\begin{bmatrix} b_{13} \\ b_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r^{(1)} & t'^{(1)} \\ t^{(1)} & r'^{(1)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{13} \\ a_5 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \begin{bmatrix} b_5 \\ b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r^{(2)} & t'^{(2)} \\ t^{(2)} & r'^{(2)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_5 \\ a_{24} \end{bmatrix} \quad (2.57)$$

onde a_{13} é um vetor coluna que representa as amplitudes de ondas que entram em todos os vários modos no terminal 1 e 3, b_{13} é um vetor coluna que representa as amplitudes de ondas que saem em todos os vários modos nos terminais 1 e 3, etc. As matrizes r e r' descrevem as amplitudes de reflexões, enquanto t e t' descrevem as amplitudes de transmissões. Os subscritos 1 e 2 referem-se as duas seções, respectivamente. Observe que sobre o terminal 5, a_5 para a primeira matriz-S representam as amplitudes de ondas que entram, enquanto para a segunda matriz-S representam as amplitudes que saem.

Resolvendo as Eqs.(2.57) determinamos os seus coeficientes. Em seguida, para obter a matriz-S que descreve todo o sistema:

$$\begin{bmatrix} b_{13} \\ b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r & t' \\ t & r' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{13} \\ a_{24} \end{bmatrix}, \quad (2.58)$$

basta combinar as duas matrizes de espalhamento, no qual obtemos os seguintes coeficientes:

$$t = t^{(2)} [I - r'^{(1)} r^{(2)}]^{-1} t^{(1)}, \quad (2.59)$$

$$t' = t'^{(1)} [I - r^{(2)} r'^{(1)}]^{-1} t'^{(2)}, \quad (2.60)$$

$$r = r^{(1)} + t'^{(1)} r^{(2)} [I - r'^{(1)} r^{(2)}]^{-1} t^{(1)}, \quad (2.61)$$

$$r' = r'^{(2)} + t^{(2)} [I - r'^{(1)} r^{(2)}]^{-1} r'^{(1)} t'^{(2)}. \quad (2.62)$$

As demonstrações destes coeficientes encontram-se nos anexos.

2.7 Função de Green

O transporte dos elétrons em condutores, tais como metais e semicondutores, devem levar em consideração vários fatores, por exemplo, o potencial periódico gerado pela rede cristalina, a interação elétron-elétron ou elétron-fônon, os efeitos de bordas, etc. Diante de tais complexas situações, a função de Green é ferramenta matemática viável para encontrar a resposta em um ponto devido a uma excitação em outro ponto. No caso de elétrons não interagentes se propagando em um canal ideal, a única excitação era por causa das ondas incidentes do guia, e a excitação podia ser descrita por um simples matriz-S. A concepção da função de Green aparece em muitos contextos da física incluindo na teoria dos circuitos, na eletrostática e no eletromagnetismo.

Por razões pedagógicas vamos restringir nossa discussão a função de Green aos elétrons livres. A seguir mostramos como obter a função de Green avançada e retardada para o caso unidimensional e apresentamos algumas de suas propriedades. Vamos descrever a excitação S em termos de um operador diferencial D e pela resposta R :

$$DR = S. \quad (2.63)$$

Isolamos a resposta e escrevemos a função de Green:

$$R = D^{-1} S \quad (2.64)$$

$$= G S, \quad (2.65)$$

onde $G = D^{-1}$. No nosso problema podemos expressar da seguinte forma

$$(E - H) \psi = S, \quad (2.66)$$

onde ψ é a função de onda e S é o termo equivalente à excitação devido à função de onda incidente produzido por um guia de onda. A correspondente função de Green pode ser escrita como:

$$G = (E - H)^{-1}, \quad (2.67)$$

onde H é o operador hamiltoniano. Para semicondutores o operador hamiltoniano pode ser expresso por:

$$H = \frac{(i\hbar\vec{\nabla} + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(\mathbf{r}), \quad (2.68)$$

no qual as energias das sub-bandas foram incluídas pelo potencial U .

Vamos obter a função de Green para o caso de um elétron em fio ideal unidimensional sobre um potencial constante U_0 e sem campo magnético $\mathbf{A} = 0$. O operador hamiltoniano fica

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + U_0 \\ &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U_0. \end{aligned}$$

Escrevemos a função de Green como

$$\begin{aligned} G &= (E - H)^{-1} \\ &= \left(E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - U_0 \right)^{-1}, \end{aligned}$$

obtendo

$$\left(E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - U_0 \right) G = I, \quad (2.69)$$

onde I é o operador identidade. Para um meio contínuo, podemos escrever a equação acima da seguinte maneira:

$$\left(E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - U_0 \right) G(x, x') = \delta(x, x'). \quad (2.70)$$

Essa equação tem a mesma forma da equação de Schrödinger, exceto pelo lado direito que apresenta a função delta de Dirac. Que nos leva a interpretar a função de Green $G(x, x')$ como uma função de onda no ponto x resultante devido a uma excitação aplicada no ponto x' . É esperado que uma excitação em um ponto x' produza duas ondas, uma que se propaga ao longa da direção $-\hat{x}$ e outra na direção contrário, com amplitudes A^+ e A^- , respectivamente. como mostra a Fig. 7

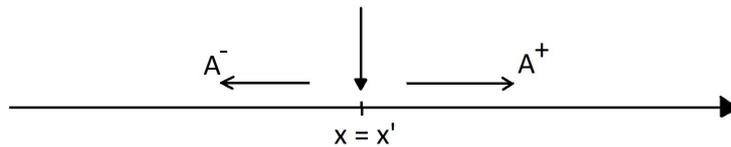


Figura 7 – Condições de contorno para a função de Green retardada.

Interessado na solução da Eq. (2.70) para qualquer ponto $x \neq x'$, temos uma equação similar a equação de Schrödinger para o elétron livre, no qual a solução da equação diferencial de segunda ordem é dado por funções de ondas planas:

$$G(x, x') = A^+ e^{ik(x-x')}, \text{ se } x > x' \quad (2.71)$$

$$G(x, x') = A^- e^{-ik(x-x')}, \text{ se } x < x', \quad (2.72)$$

onde $k = \sqrt{2m(E - U_0)}/\hbar$. Para satisfazer a Eq. (2.70) integramos em torno do zero, de $-\epsilon$ a ϵ , onde ϵ é um valor infinitesimal ($\epsilon \rightarrow 0$) §:

$$(E - U_0) \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} G dx}_{*} + \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{d^2 G}{dx^2} dx}_{**} = \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x - x') dx}_{***} \quad (2.73)$$

O primeiro termo

$$\begin{aligned} * &= \int_{-\epsilon}^{\epsilon} G dx \\ &= G(\epsilon, x') - G(-\epsilon, x'), \text{ como } \epsilon \rightarrow 0 \\ &= G(0, x') - G(0, x') \\ &= 0. \end{aligned}$$

A função de Green deve ser contínua, pois:

$$G(\epsilon, x') = G(-\epsilon, x'). \quad (2.74)$$

O segundo termo

$$\begin{aligned} ** &= \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{d^2 G}{dx^2} dx \\ &= \left. \frac{dG}{dx} \right|_{x=\epsilon} - \left. \frac{dG}{dx} \right|_{x=-\epsilon}. \end{aligned}$$

O terceiro termo

$$\begin{aligned} *** &= \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x - x') dx. \\ &= 1 \end{aligned}$$

Substituindo os termos na Eq. (2.73), obtemos

$$\left. \frac{dG}{dx} \right|_{x=\epsilon} - \left. \frac{dG}{dx} \right|_{x=-\epsilon} = \frac{2m}{\hbar^2} \quad (2.75)$$

Logo, a derivada da função de Green deve ser descontínua por $2m/\hbar^2$. Substituindo as soluções da função de Green [Eq. (2.71) e Eq. (2.72)] nas Eq. (2.74) e Eq. (2.75), obtemos

$$A^- = A^+ \quad (2.76)$$

$$ik(A^+ + A^-) = \frac{2m}{\hbar^2} \quad (2.77)$$

$$\begin{aligned} \therefore ik(A^+ + \underbrace{A^-}_{A^+}) &= i2kA^+ \\ i2kA^+ &= \frac{2m}{\hbar^2} \end{aligned}$$

§ veja: Griffith, Introduction to quantum mechanic; chapter 2: the delta function potential.

$$A^+ = \frac{m}{ik\hbar^2} = -\frac{i}{\hbar\nu},$$

onde $\nu = \hbar k/m$. Portanto, a função de Green é dado por:

$$G^R(x, x') = -\frac{i}{\hbar\nu} e^{ik|x-x'|}. \quad (2.78)$$

Nota-se que quando $x \rightarrow \infty$ a exponencial vai para o infinito. Então, essa solução apenas descreve a função de onda que se propaga em direção ao ponto x' , denominada de função de Green retardada (G^R). Outra solução possível é dada por:

$$G^A(x, x') = \frac{i}{\hbar\nu} e^{-ik|x-x'|}. \quad (2.79)$$

Essa solução descreve a função de onda que se afasta do ponto x' , chamada de função de Green avançada (G^A). Ambas as soluções Eq. (2.78) e Eq. (2.79) satisfazem a Eq. (2.70), mas elas correspondem a condições de contorno diferente.

Para introduzir as condições de contorno no problemas incluímos na Eq. (2.70) um termo imaginário infinitesimal na parte da energia. No qual podemos escrever

$$\left(E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - U_0 + i\eta \right) G^R(x, x') = \delta(x, x'). \quad (2.80)$$

onde $\eta > 0$ para a função de Green retardada. Para qualquer ponto $x \neq x'$:

$$\begin{aligned} \left(E + \frac{d^2}{dx^2} - U_0 + -i\eta \right) G^R &= 0, \\ -\frac{d^2 G^R}{dx^2} &= \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0 + i\eta)}_{k'^2} G^R \end{aligned}$$

A parte imaginária na energia introduz um componente imaginário positiva no número de onda para qualquer ponto:

$$\begin{aligned} k' &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - U_0 + i\eta)} \\ &= \sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2} \left[1 + \frac{i\eta}{E - U_0} \right]} \\ &= \underbrace{\sqrt{\frac{2m(E - U_0)}{\hbar^2}}}_k \underbrace{\left[1 + \frac{i\eta}{E - U_0} \right]^{1/2}}_{\text{expansão em série de Taylor}} \\ &= k \left[1 + \frac{1}{2} \frac{i\eta}{E - U_0} + \dots \right] \\ k' &\approx k(1 + i\delta) \end{aligned}$$

onde $\delta = \eta/2(E - U_0)$. Quando esse resultado é aplicado à função de Green:

$$\begin{aligned} G^A(x, x') &= \frac{i}{\hbar\nu} e^{-ik'|x-x'|} \\ &= -\frac{i}{\hbar\nu} e^{-ik(1+i\delta)|x-x'|} \\ &= -\frac{i}{\hbar\nu} e^{-ik|x-x'|} \underbrace{e^{k|x-x'|}}_{\rightarrow \infty, \text{ quando } x \rightarrow \pm \infty} \end{aligned}$$

A parte imaginária da energia faz a função de Green avançada crescer indefinidamente quando x se distancia do ponto onde foi produzido a excitação x' . Então, a única solução aceitável é para o caso da função de Green retardada. Para fazer a função de Green avançada uma solução viável é rescrevendo a equação diferencial do seguinte modo:

$$\left(E + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} - U_0 - i\eta\right) G^R(x, x') = \delta(x, x'), \quad (2.81)$$

com $\eta > 0$.

Em geral a função de Green retardada é definida como

$$G^R = [E - H + i\eta]^{-1}, \quad (\eta \rightarrow 0^+). \quad (2.82)$$

Enquanto a função de Green avançada é dada por

$$G^A = [E - H - i\eta]^{-1}, \quad (\eta \rightarrow 0^-). \quad (2.83)$$

A parti daqui, quando referimos a função de Green, estamos associando a função de Green retardada.

O próximo exemplo que abordaremos é para uma excitação produzida em um canal bidimensional sobre um potencial dado por $U(x, y) = U(x) + U(y)$. Neste caso, a função de Green $G^R(x, x'; y, y')$ representa uma função de onda no ponto (x, y) devido a uma excitação no ponto (x', y') . O hamiltoniano é dado por:

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(x, y) \\ H &= -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + U(x) + U(y). \end{aligned} \quad (2.84)$$

Sendo a função de Green dado por:

$$G(x, x'; y, y') = (E - H)^{-1}.$$

De modo semelhante ao exemplo anterior, temos:

$$(E - H)G = I,$$

que podemos escrever

$$\left[E - U(x) - U(y) + \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \right] G = \delta(x - x')\delta(y - y'). \quad (2.85)$$

Para qualquer ponto $x \neq x'$ e $y \neq y'$:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + U(x) \right) G + \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} + U(y) \right) G = EG.$$

Pela separação de variáveis:

$$G(x, y) = \phi(x)\chi(y).$$

Aplicando a separação de variáveis e multiplicando ambos os lados por $1/\phi\chi$, obtemos

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + U(x)}_{E_x} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\chi} \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} + U(y)}_{E_y} = E$$

Podemos separar o problema em duas equações diferenciais:

$$\begin{cases} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + U(x) = E_x, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\chi} \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} + U(y) = E_y. \end{cases}$$

Resolvendo a componente x , tomando $U(x) = U_0$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = (E_x - U_0)\phi.$$

Considerando a função de Green retardada a solução é dada por

$$\phi(x) = A e^{ik|x-x'|},$$

onde $k = \sqrt{2m(E_x - U_0)}/\hbar$. Contudo, para solução na direção y não vamos tomar o potencial como constante, temos

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi}{\partial y^2} = (E_y - U(y))\chi.$$

Assim, a solução χ é desconhecida. A solução da função de Green fica:

$$\begin{aligned} G(x, x'; y, y') &= \phi(x)\chi(y) \\ &= A e^{ik|x-x'|} \chi(y) \end{aligned}$$

Podemos esperar que uma excitação no ponto (x', y') produzem ondas que se propagam em diferentes modos. Então, a solução geral é uma função de Green dado por uma soma de todas as possíveis soluções dado por

$$G^R = \sum_m A_m^\pm \chi_m(y) e^{ik_m|x-x'|}, \quad (2.86)$$

onde A^+ e A^- são amplitudes para os diferentes modos propagantes a parti da fonte. Logo, podemos escrever os modos das funções de ondas $\chi_m(y)$ na forma

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \chi_m}{\partial y^2} + U(y)\chi_m(y) = \epsilon_{m,0}\chi_m.$$

A solução é ortonormal, ou seja,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi_n^*(y)\chi_m(y)dy = \delta_{n,m}. \quad (2.87)$$

Para calcular os modos das amplitudes A^+ e A^- , procedemos como no exemplo anterior, reescrevemos a Eq. (2.85) do seguinte modo:

$$(E - U(x) - U(y))G + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = \delta(x - x')\delta(y - y'),$$

sendo $U(x) = U_0$,

$$(E - U_0 - U(y))G + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = \delta(x - x')\delta(y - y').$$

Tomando uma integral infinitesimal em torno do ponto x'

$$(E - U_0 - U(y)) \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} G dx}_{*} + \frac{\hbar^2}{2m} \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} dx}_{**} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2} \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} G dx}_{*} = \delta(y - y') \underbrace{\int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x - x') dx}_{***}.$$

O primeiro e terceiro termo:

$$\begin{aligned} \int_{-\epsilon}^{\epsilon} G dx &= G(x, x'; y, y') \Big|_{x=\epsilon} - G(x, x'; y, y') \Big|_{x=-\epsilon} \\ &= G(\epsilon, x'; y, y') - G(-\epsilon, x'; y, y'), \text{ como } \epsilon \rightarrow 0 \\ &= G(0, x'; y, y') - G(0, x'; y, y') \\ &= 0. \end{aligned}$$

Logo, a função de Green é contínua ao longo do eixo-x, pois $G(\epsilon, x'; y, y') = G(-\epsilon, x'; y, y')$.

O segundo termo:

$$\begin{aligned} ** &= \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \\ &= \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=\epsilon} - \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=-\epsilon}. \end{aligned}$$

O quarto termo:

$$\begin{aligned} *** &= \int_{-\epsilon}^{\epsilon} \delta(x - x') dx. \\ &= 1 \end{aligned}$$

Substituindo os termos, temos

$$\frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=\epsilon} - \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=-\epsilon} = \frac{2m}{\hbar^2} \delta(y - y').$$

Logo, a função de Green deve ser descontínua por $2m/\hbar^2$ ao longo do eixo-x.

Devido à continuidade da função de Green:

$$\begin{aligned} G(x, x'; y, y') \Big|_{x=\epsilon} &= G(-\epsilon, x'; y, y') \Big|_{x=-\epsilon} \\ \sum_m A_m^+ \chi_m(y) e^{ik_m|\epsilon-x'|} &= \sum_m A_m^- \chi_m(y) e^{ik_m|-\epsilon-x'|}, \end{aligned}$$

como ϵ é um termo infinitesimal em torno do ponto x' , temos que o termo da exponencial tende a zero, o que faz o valor da exponencial ser igual a 1. Obtemos

$$\sum_m A_m^+ \chi_m(y) = \sum_m A_m^- \chi_m(y).$$

Aplicando a propriedade da ortogonalidade da função $\chi(y)$

$$\begin{aligned} \sum_m A_m^+ \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n(y) \chi_m(y) dy &= \sum_m A_m^- \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n(y) \chi_m(y) dy. \\ \sum_m A_m^+ \delta_{n,m} &= \sum_m A_m^- \delta_{n,m} \\ A_m^+ &= A_m^-. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Pela descontinuidade da função de Green:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=\epsilon} - \frac{\partial G}{\partial x} \Big|_{x=-\epsilon} &= \frac{2m}{\hbar^2} \delta(y - y') \\ \frac{\partial}{\partial x} \left[\sum_m A_m^+ \chi_m(y) e^{ik_m|x-x'|} \right]_{x=\epsilon} - \frac{\partial}{\partial x} \left[\sum_m A_m^- \chi_m(y) e^{ik_m|x-x'|} \right]_{x=-\epsilon} &= \\ \left[\sum_m A_m^+ \chi_m(y) ik_m e^{ik_m|x-x'|} \right]_{x=\epsilon} - \left[\sum_m A_m^- \chi_m(y) ik_m e^{ik_m|x-x'|} \right]_{x=-\epsilon} &= \frac{2m}{\hbar^2} \delta(y - y'). \end{aligned}$$

Como $\epsilon \rightarrow x'$

$$\begin{aligned} \left[\sum_m A_m^+ \chi_m(y) ik_m \right] - \left[\sum_m A_m^- \chi_m(y) ik_m \right] &= \frac{2m}{\hbar^2} \delta(y - y') \\ \sum_m (A_m^+ - A_m^-) \chi_m(y) ik_m &= \frac{2m}{\hbar^2} \delta(y - y'), \end{aligned}$$

pela Eq. (2.88)

$$2i \sum_m A_m^+ k_m \chi_m(y) = \frac{2m}{\hbar^2} \delta(y - y').$$

Aplicando a propriedade da ortogonalidade da função $\chi_m(y)$:

$$\begin{aligned} 2i \sum_m A_m^+ k_m \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n(y) \chi_m(y) dy &= \frac{2m}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \chi_n(y) \delta(y - y') dy. \\ 2i \sum_m A_m^+ k_m \delta_{n,m} &= \frac{2m}{\hbar^2} \chi_m(y') \\ A_m^+ k_m &= \frac{m}{i\hbar^2} \chi_m(y') \\ A_m^+ &= -\frac{i}{\hbar \nu_m} \chi_m(y'). \end{aligned} \quad (2.89)$$

Portanto, substituindo a Eq. (2.89) na Eq. (2.86), obtemos

$$G^R = - \sum_m \frac{i}{\hbar \nu_m} \chi_m(y') \chi_m(y) e^{ik_m|x-x'|}, \quad (2.90)$$

onde $k_m = \sqrt{2m(E - \varepsilon_{m,0})}/\hbar$ e $\nu = \hbar k_m/m$.

2.8 Modelo da aproximação de ligação forte

A aproximação de ligação forte aplica-se aos elétrons que ocupam camadas atômicas internas e que mantêm um certo caráter localizador, muito útil para descrever a estrutura eletrônica de isolantes, modelar a transferência de eletrônica em moléculas e outras aplicações na matéria condensada. A sua hipótese fundamental é que em um cristal a superposição das funções de ondas de átomos vizinhos seja pequena e, conseqüentemente, a energia extra do elétron no cristal também será, quando comparada a energia do átomo isolado. Desse modo, os átomos podem ser considerados como pontos na rede e o hamiltoniano pode ser discretizado.

Como os nossos problemas envolvem a função de Green, o qual pode descrever qualquer condutor com forma arbitrária, vamos ver o que ocorre para resolver a equação diferencial

$$(E - H_{op} + i\eta) G^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.91)$$

onde,

$$H_{op}(\mathbf{r}) = \frac{(i\hbar\nabla + e\mathbf{A})^2}{2m} + U(\mathbf{r}). \quad (2.92)$$

Restringimos nossa discussão para sistemas bidimensionais, uma aproximação comum para resolver a eq. (2.91) é discretizar o espaço das coordenadas, e assim, a função de Green pode ser tratada como uma matriz:

$$G^R(r, r') \longrightarrow G^R(i, j), \quad (2.93)$$

onde os índices i e j representa pontos da rede. Conseqüentemente, a equação diferencial também se torna uma matriz:

$$[(E + i\eta)I - H,] G^R = I \quad (2.94)$$

onde I é a matriz identidade e H é o operador hamiltoniano. Logo, para encontrar a solução basta determinar a inversa da matriz $[(E + i\eta)I - H]$. A seguir, vamos exemplificar a construção do hamiltoniano para sistemas unidimensionais e depois estudar o caso para redes triangulares.

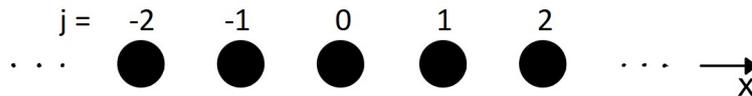


Figura 8 – Cadeia monoatômica linear.

Tomamos o vetor potencial nulo, $\mathbf{A} = 0$, o hamiltoniano fica:

$$H = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x). \quad (2.95)$$

Consideramos uma cadeia linear monoatômica com N átomos idênticos, espaçados igualmente por uma distância a , como mostra a Fig. 8. Definimos $j = 0$ como o referencial do sistema, e assim, a localização de qualquer átomo na rede é dado por $x = ja$. A dinâmica de um átomo é descrita por

$$(Hf)_j = -\frac{\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} f_j + U_j f_j, \quad (2.96)$$

onde $f_j = f(ja)$, $U_j = U(ja)$ e f é uma função qualquer. Agora, usamos uma aproximação com o método das diferenças finitas para escreve a primeira derivada:

$$\frac{d}{dx} f_{j+\frac{1}{2}} = \frac{1}{a} (f_{j+1} - f_j), \quad (2.97)$$

e a segunda derivada:

$$\frac{d^2}{dx^2} f_j = \frac{1}{a^2} (f_{j+1} - 2f_j + f_{j-1}). \quad (2.98)$$

Com essa aproximação podemos escrever a Eq. (2.96) do seguinte modo:

$$(Hf)_j = (U_j + 2t) f_j - t (f_{j-1} + f_{j+1}), \quad (2.99)$$

onde $t = \hbar^2/2ma^2$. Logo, a representação do hamiltoniano é dada por

$$(Hf)_j = \sum_i H(i, j) f_i, \quad (2.100)$$

onde

$$H(i, j) = \begin{cases} U_i + 2t, & \text{se } i = j \\ -t, & \text{se } i \text{ e } j \text{ forem vizinhos} \\ 0, & \text{caso contrário} \end{cases} \quad (2.101)$$

ou na forma matricial

$$H = \begin{bmatrix} \dots & -t & 0 & 0 & 0 \\ -t & U_{-1} + 2t & -t & 0 & 0 \\ 0 & -t & U_0 + 2t & -t & 0 \\ 0 & 0 & -t & U_1 + 2t & -t \\ 0 & 0 & 0 & -t & \dots \end{bmatrix}, \quad (2.102)$$

no qual cada átomo está ligado ao seu vizinho mais próximo por um elemento t , enquanto os elementos da diagonal temos a energia potencial mais $2t$.

3 TRANSPORTE TÉRMICO

3.1 Dinâmica molecular

Dinâmica molecular é um método computacional para descrever o movimento individual de partículas ou moléculas em modelos de sólidos, líquidos e gases, que a partir das soluções das equações de movimento clássica são determinadas as posições, velocidades, acelerações e orientações das partículas de um sistema com N corpos, ou seja, dinâmica molecular basicamente consiste em um filme que descreve o movimento das várias moléculas indo pra frente, pra trás, girando, rotacionando, colidindo umas com as outras, como também chocando com as paredes onde estão contidas(31, 32, 33, 34). Assim, com as informações microscópicas as propriedades estruturais e termodinâmicas podem ser calculadas através de médias apropriadas, por exemplo, a temperatura, o fluxo de calor, etc.

Apesar de ser um método antigo, com os contínuos avanços do poder computacional, ela ainda mostra-se ser uma poderosa ferramenta para simular sistemas que envolvem o problema clássico de muitos corpos nos contextos relevantes para estudar a matéria no nível atômico. Uma vez que não há uma abordagem alternativa capaz de lidar com essa ampla gama de problemas no nível de detalhe necessário, os métodos de dinâmica molecular têm se mostrado indispensáveis tanto na pesquisa pura quanto na aplicada em diversas áreas, por exemplo, na física, química, bioquímica, ciência dos materiais e em várias engenharias.

Para descrever um sistema atomístico clássico sabemos que é necessário um hamiltoniano o qual contém essencialmente dois termos: a energia cinética e a energia potencial. Sendo a energia cinética para qualquer conjunto de átomos dado por:

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m_i}, \quad (3.1)$$

e a energia potencial, na forma mais geral, dado em termos das posições dos átomos e dividida em coordenadas individuais, pares, triplas, etc:

$$V = \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) , +\dots \quad (3.2)$$

onde V_1 representa o efeito de um campo externo sobre o sistema e os termos seguintes as interações entre as partículas. O segundo termo V_2 é o potencial de pares, dependendo unicamente do módulo da distância entre os pares $r_{ij} = |r_i - r_j|$ escrevendo de maneira mais simples $V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V_2(r_{ij})$. O terceiro é a interação entre três corpos.

Para o caso de estudos relacionados a nanoestruturas, um cristal ou um polímero consiste em átomos mantido no lugar por ligações fortes e direcionais, assim, parece

razoável descrever as interações por um campo de força que seja uma combinação de potenciais de dois e de três pares. Neste contexto, um dos potenciais usados é o potencial Stillinger-Weber (35) o qual define o potencial de três pares por:

$$V_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (3.3)$$

$$V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = \varepsilon f_3(\mathbf{r}_i\sigma, \mathbf{r}_j\sigma, \mathbf{r}_k\sigma) \quad (3.4)$$

onde ε e σ possuem unidade de energia e comprimento, respectivamente. O qual ε é escolhido de modo a f_2 ter uma profundidade -1, e σ tomado a fazer $f_2(2^{1/6})$ seja nulo. Logo, f_2 deve ser uma função apenas da distância escalar é claro; e f_3 deve possuir simetria translacional e rotacional completa. Assim, é definido que o potencial de dois pares seja definido por cinco parâmetros dado pela expressão:

$$f_2(r) = \begin{cases} A(Br^{-p} - r^{-q})\exp[(r - a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a. \end{cases}$$

onde A , B , p e a são valores positivos. Essa forma genérica corta automaticamente em $r = a$ sem descontinuidades em quaisquer derivados de r , o que é uma vantagem distinta em qualquer aplicação com dinâmica molecular.

A mesma vantagem do raio de corte por ser estendida para o termo de interação entre três partículas. Assim, atribuímos a forma de f_3 como

$$f_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}), \quad (3.5)$$

onde θ_{ijk} é o ângulo entre \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j subtendido no vértice i , e a função h dada por

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp[\gamma(r_{ij} - a)^{-1} + \gamma(r_{ik} - a)^{-1}] (\cos\theta_{jik} + 1/3)^2. \quad (3.6)$$

Conhecido o campo de força que descreve a interações entre as partículas do sistema é possível resolver as equações de movimento, uma vez que, é possível determinar as forças que atuam sobre elas através da equação:

$$\mathbf{F} = -\nabla_{r_i} V, \quad (3.7)$$

onde

$$\nabla_{r_i} = \hat{x} \frac{\partial}{\partial x} + \hat{y} \frac{\partial}{\partial y} + \hat{z} \frac{\partial}{\partial z}, \quad (3.8)$$

consequentemente, podemos obter as posições, velocidades e acelerações.

Uma importante aplicação nas realizações das simulações é utilizar condições de contorno periódicas. Consideremos N átomos confinados em um volume V , o qual esse volume é uma pequena porção de uma estrutura cristalina infinita. O volume V é denominado de célula primitiva, e ele é parte representativa da simulação que está cercado por réplicas exatas de se mesmo. Essas réplicas idênticas são chamadas de células imagens,

no qual os átomos nessa célula reproduzem o mesmo movimento dos átomos da célula primitiva. Quando um átomo sai da célula primitiva, outro átomo entra na posição oposta devido à sua réplica, assim, a densidade da célula primitiva em todo o sistema é conservada. Logo, as propriedades de estruturas infinitas podem ser reproduzidas devido as condições de contorno periódicas de modo a evitar os efeitos de tamanho finito, como também, contornar problemas com efeitos de superfície (31).

Em geral, nas simulações com dinâmica molecular, desejamos obter as posições e velocidades ao longo do tempo. Para isso o uso de condições de contorno iniciais e da aplicação do método de diferença finitas são essenciais. Por exemplo, para simular um sistema com uma temperatura T uma distribuição gaussiana pode ser usada para determinar as velocidades dos átomos em diferentes direções e sentidos no instante inicial da simulação. E o método das diferenças finitas tem como objetivo resolver as equações do movimento ao longo do tempo, basicamente o método consiste em conhecer as condições iniciais e a expressão da força sobre o sistema e determinar nos instantes de tempo posteriores as novas posições, velocidades e acelerações e, assim, resolver passo a passo as equações do movimento.

Dentro os métodos mais conhecidos está o algoritmo velocidade-Verlet (36), o qual baseia-se nas informações sobre $r(t)$, $v(t)$, $a(t)$ e $a(t + \delta t)$ e as posições e velocidade a cada passo de tempo são dadas pelas expressões:

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{1}{2}a\delta t^2, \quad (3.9)$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \delta t)]\delta t. \quad (3.10)$$

O primeiro estágio do algoritmo é calcular as novas posições no instante de tempo $t + \delta t$ usando a Eq. (3.9), e as velocidades em um meio passo de tempo com a expressão:

$$v(t + \frac{1}{2}\delta t) = v + \frac{1}{2}a\delta t \quad (3.11)$$

O segundo estágio é calcular a aceleração no instante de tempo $t + \delta t$. E por fim, a nova velocidade usando:

$$v(t + \delta t) = v(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}a(t + \delta t)\delta t. \quad (3.12)$$

3.2 Dinâmica de rede

As vibrações dos átomos dentro dos cristais, a dinâmica de rede, são básicos para muitos campos de estudos do estado sólido da matéria. Para entender as propriedades básicas da dinâmica de rede, nesta seção, abordaremos os modelos monoatômicos e diatômico linear, bem como, discutiremos os resultados da teoria e alguns conceitos gerais importantes (37, 38, 39).

Iniciaremos com o modelo mais simples de todos, uma cadeia de átomos linear, todos com uma massa m , separados por uma distância a , como ilustrado na Fig.9, considerando



Figura 9 – Cadeia linear monoatômica.

apenas a interação entre primeiros vizinhos. Se a energia entre dois átomos vizinhos seja $\varphi(a)$, assim, a energia total da cadeia com N átomos quando cada átomo está na posição de repouso será:

$$E = N\varphi(a). \quad (3.13)$$

Agora, assumimos que os átomos são movidos um pouca das suas posições de equilíbrio, e representamos esse deslocamento ao longo da cadeia pelo símbolo u . Se os deslocamentos são pequenos em comparação com a , logo, podemos calcular a energia potencial desta cadeia flexível usando uma série de Taylor, somando todos os átomos:

$$E = \sum_n \varphi(r) \quad (3.14)$$

$$= \sum_n \sum_s \frac{1}{s!} \left[\frac{\partial^s \varphi(a)}{\partial r^s} \right] (r - a)^s \quad (3.15)$$

$$= \sum_s \frac{1}{s!} \left[\frac{\partial^s \varphi}{\partial u^s} \right] \sum_n (u_n - u_{n+1})^s \quad (3.16)$$

$$= N\varphi + \sum_{s \geq 1} \frac{1}{s!} \frac{\partial^s \varphi}{\partial u^s} \sum_n (u_n - u_{n+1})^s \quad (3.17)$$

Se u_n é o deslocamento do n -ésimo átomo de sua posição de equilíbrio, a distância entre dois átomos n e $n + 1$ é $r = a + (u_n - u_{n+1})$. Assim, as derivadas de φ em relação a u são equivalentes às derivadas em relação a r . Uma vez que a é o comprimento da célula unitária no equilíbrio, a primeira derivada de φ é zero, de modo que o termo linear na expansão ($s = 0$) pode ser descartado. Todas as outras diferenciais correspondem ao ponto $u = 0$. Como u é pequeno em comparação com a , esta série é convergente, e podemos esperar que a contribuição dominante seja o termo que é quadrático em u . Portanto, iniciando com um modelo que inclui apenas este termo ($s = 2$), negligenciando todos os termos de ordem superior. A energia dessa rede é então a mesma que a energia de um conjunto de osciladores harmônicos e, portanto, chamamos essa aproximação de aproximação harmônica. Os termos de ordem superior que negligenciamos são chamados de termos anarmônicos(37).

Então, tomando a aproximação harmônica da energia potencial, as forças sobre os

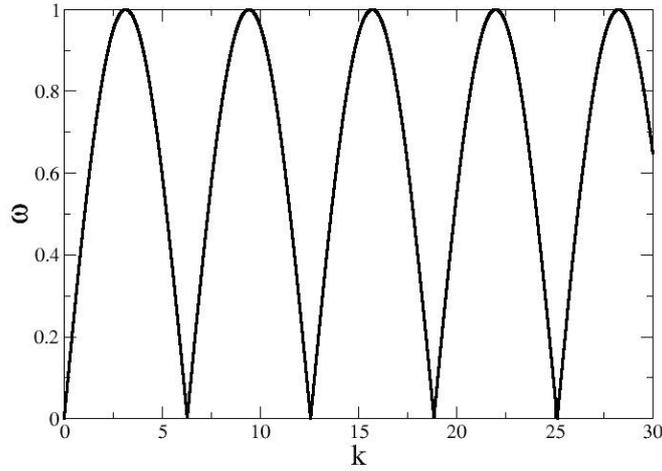


Figura 10 – Cadeia linear monoatômica.

átomos são determinadas por:

$$\begin{aligned}
 F_j &= m \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} \\
 &= -\nabla_j E^{\text{harm}} \\
 &= -\frac{1}{2}g \frac{\partial}{\partial u_j} \sum_n (u_n - u_{n+1})^2 \\
 &= -\frac{1}{2}g \frac{\partial}{\partial u_j} [\dots + (u_j - u_{j+1})^2 + (u_{j-1} - u_j)^2 + \dots] \\
 F_j &= -g(2u_j - u_{j+1} - u_{j-1}), \tag{3.18}
 \end{aligned}$$

onde $g = \partial^2 \varphi / \partial u^2$. Logo, a equação de movimento do i -ésimo átomo pode ser definida. Contudo, se o sistema possui N átomos, os átomos das bordas estarão livres, e para contornar essa situação aplicamos as condições de contorno de Born-von Kármán, o qual o primeiro e o último átomo da cadeia são ligados, assim, uma cadeia infinita pode ser estudada. Além do mais, sabemos que as soluções de equações harmônicas do movimento são representadas por ondas senoidais, assim, o movimento de todo o sistema corresponderá a um conjunto de ondas viajantes, conforme dado pela equação:

$$u(x, t) = A \exp[i(kx - \omega t)]. \tag{3.19}$$

Logo, nosso objetivo é encontrar o conjunto de frequências dessas ondas. Esperamos que o movimento dependente do tempo do i -ésimo átomo seja uma superposição linear de cada uma das ondas viajantes permitidas ao longo da cadeia, então, a representação matemática é

$$u_j(x, t) = \sum_k A_k \exp[i(kx - \omega_k t)], \tag{3.20}$$

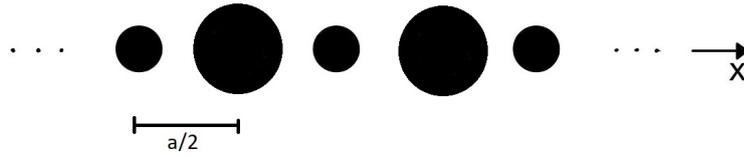


Figura 11 – Cadeia linear diatômica.

onde k é o vetor de onda, ω_k a correspondente frequência angular, A_k a amplitude, e x está restrito aos valores $x = ja$. Porém, se consideramos para apenas um vetor de onda k específico, substituindo a Eq. (3.20) na (3.18) obtemos:

$$\begin{aligned}
 m \frac{\partial^2}{\partial t^2} (A_k e^{i(kaj - \omega_k t)}) &= -k A_k e^{i(kj - \omega_k t)} (2 - e^{ika} - e^{-ika}) \\
 -m \omega_k^2 &= 2g(1 - \cos ka) \\
 \omega_k^2 &= \frac{4g}{m} \sin^2 \frac{ka}{2} \\
 \omega_k &= \sqrt{\frac{4g}{m}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

Tirando apenas as raízes positivas, obtemos o comportamento da frequência angular como mostrado na Fig. 10. No qual o gráfico de ω_k é conhecido como curva de dispersão dos fônons.

Agora, vamos estender nossos estudos para uma caso mais complexo de uma rede diatômica com dois átomos com massas diferentes, considerando apenas o movimento longitudinal e a interação entre os primeiros vizinhos. Na Fig. 11, apresentamos o modelo da rede diatômica, com constante de elásticas g e G , massas m e M e deslocamentos u e U , com todos os átomos espaçados com uma distância $a/2$ no repouso.

De modo semelhante ao caso anterior, a energia harmônica é dada por:

$$E^{harm} = \frac{1}{2} \sum_n [G(U_n - u_n)^2 + g(u_{n-1} - U_n)^2.] \tag{3.22}$$

Assim, obtemos duas equações de movimento:

$$\begin{aligned}
 M \frac{\partial^2 U_j}{\partial t^2} &= -G(U_j - u_j) - g(U_j - u_{j-1}) \\
 M \frac{\partial^2 U_j}{\partial t^2} &= -(G + g)u_j + gU_{j+1} + GU_j,
 \end{aligned} \tag{3.23}$$

e

$$\begin{aligned}
 m \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} &= g(u_j - U_{j+1}) - G(u_j - U_j) \\
 m \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} &= -(G + g)u_n + gU_{j+1} + gU_j.
 \end{aligned} \tag{3.24}$$

Mais uma vez, considerando que as soluções dos U_j e u_j são dadas por ondas planas, as soluções das equações dos movimentos são escritas como:

$$-M\omega_k^2 B_k = -(G + g)B_k + (G + ge^{-ika})A_k \quad (3.25)$$

$$-m\omega_k^2 A_k = -(G + g)A_k + (G + ge^{ika})B_k, \quad (3.26)$$

Os quais podem ser escritas na forma matricial:

$$\begin{bmatrix} M\omega_k^2 - (G + g) & G + ge^{-ika} \\ G + ge^{ika} & m\omega_k^2 - (G + g) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B_k \\ A_k \end{bmatrix} = 0. \quad (3.27)$$

Para que essa equação tenha uma solução, o determinante da matriz deve ser igual a zero. Isso nos dá uma equação quadrática para ω_k^2 :

$$\omega_k^2 = \frac{(M + m)(G + g)}{2Mn} \pm \frac{\sqrt{(M + m)^2(G + g)^2 - 16MmGg \sin^2(ka/2)}}{2Mn}. \quad (3.28)$$

O ponto importante a notar-se é que existem duas soluções, de modo que teremos duas curvas, geralmente chamadas de ramos, no diagrama de dispersão. Isso decorre do fato de que os dois átomos deram duas equações de movimento. Se tivéssemos considerado também os modos transversais (agora permitindo o movimento tridimensional), teríamos então seis equações e seis ramos. Por extensão, o número de ramificações em um cristal tridimensional com átomos de Z na célula unitária é $3Z$.

4 MODELAGEM COMPUTACIONAL

4.1 Kwant

“Kwant é um pacote computacional disponível em Python para cálculos computacionais de propriedades relacionadas ao transporte quântico. Tem como objetivo ser uma ferramenta de fácil implementação, universal e com alta performance para simular estruturas físicas com qualquer dimensionalidade e geometria descrito pelo método da ligação forte. Esse pacote foi projetado de forma a atender os conceitos naturais da teoria do transporte quântico (redes, simetrias, eletrodos, orbitais, spins e outros graus de liberdade) que são expostos em um caminho simples e transparente. Assim, definir uma nova configuração de simulação é muito semelhante a descrever o modelo matemático correspondente. Além do mais, ele oferece suporte direto para cálculos de propriedades de transporte (condutância, ruído, matriz de espalhamento), relações de dispersão, modos, funções de onda, várias funções de Green e quantidades locais fora de equilíbrio. Outros cálculos envolvendo hamiltonianos de ligação forte podem ser implementados facilmente graças à sua natureza extensível e modular. Kwant é um software livre disponível em kwant-project.org” (1).

Em geral, os problemas que envolvem o método da ligação forte têm como tarefa obter a matriz de espalhamento. Para isso o kwant separa o problema em dois passos: primeiro, construímos o sistema no programa, em seguida, os observáveis físicos são computados. A definição de um sistema de ligação forte pode ser vista como nada mais do que a criação da matriz que representa o hamiltoniano do sistema, por outro lado, essa definição pode ser esboçada graficamente. Como pode ser visto na Fig. 12, temos um exemplo de um sistema montado pelo kwant onde: os pontos pretos representam as posições dos átomos; as retas que ligam os pontos são os saltos, que estão envolvidos com as probabilidades dos elétrons passarem de um local para outro; e os pontos vermelhos representam os átomos que estão contidos nos guias de ondas.

Agora, vamos apresentar as prescrições padrões para simular os sistemas quânticos. Como primeiro exemplo, obteremos a forma matricial do hamiltoniano descrito pelo método da ligação forte para um fio unidimensional descrito pelo hamiltoniano

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}. \quad (4.1)$$

Pelo que foi visto em capítulos anteriores, quando um diferencial de segunda ordem atua

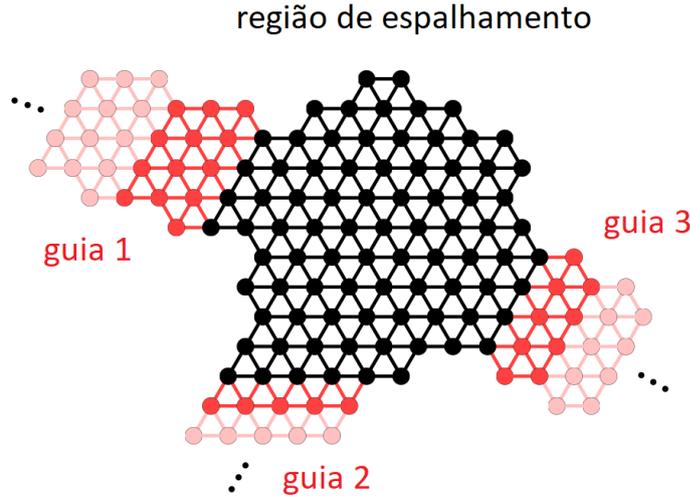


Figura 12 – Exemplo de um sistema de ligação forte modelado pelo programa kwant. Os locais pertencentes à região de espalhamento são representados pelos pontos pretos, os pontos vermelhos estão contidos nos guias de ondas, e as retas representam os saltos entre os átomos. Ref. (1).

sobre uma função ou um estado quântico, obtemos:

$$\frac{d^2}{dx^2} |j\rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} (|j+1\rangle - 2|j\rangle + |j-1\rangle) \quad (4.2)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\sum_{i=0} |i\rangle \langle i| |j+1\rangle - 2 \sum_{i=0} |i\rangle \langle i| |j\rangle + \sum_{i=0} |i\rangle \langle i| |j-1\rangle \right) \quad (4.3)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\sum_{i=0} |i\rangle \langle i-1| - 2 \sum_{i=0} |i\rangle \langle i| + \sum_{i=0} |i\rangle \langle i+1| \right) |j\rangle, \quad (4.4)$$

note que, os estados foram alterados devido às propriedades dos operadores de criação e aniquilação. Contudo, quando se trabalha com sistemas finitos, temos uma quantidade N de átomos contidos em uma região e, assim, devemos manipular os índices da somatória para contabilizar os estados disponíveis no sistema, por exemplo, quando os átomos são contados de 0 a $N-1$, os estados $|-1\rangle$ e $|N\rangle$ não existem e não devem ser computados. Logo, reescrevemos a equação anterior da seguinte maneira:

$$\frac{d^2}{dx^2} |j\rangle = \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\sum_{i=1}^{N-1} |i\rangle \langle i-1| - 2 \sum_{i=0}^{N-1} |i\rangle \langle i| + \sum_{i=0}^{N-2} |i\rangle \langle i+1| \right) |j\rangle \quad (4.5)$$

$$= \frac{\hbar^2}{2ma^2} \left(\sum_{i=0}^{N-2} |i+1\rangle \langle i| - 2 \sum_{i=0}^{N-1} |i\rangle \langle i| + \sum_{i=0}^{N-2} |i\rangle \langle i+1| \right) |j\rangle. \quad (4.6)$$

Logo, o operador diferencial pode ser escrito como:

$$\frac{d^2}{dx^2} = t \sum_{i=0} (|i+1\rangle \langle i| + |i\rangle \langle i+1| - 2|i\rangle \langle i|) = t \sum_{i=0} (c_{i+1}^\dagger c_i + c_i^\dagger c_{i+1} - 2c_i^\dagger c_i), \quad (4.7)$$

onde $t = \hbar^2/2ma^2$, e o último termo depois da igualdade reescreve o hamiltoniano no formalismo dos operadores de criação e aniquilação. Dessa maneira, para um fio composto

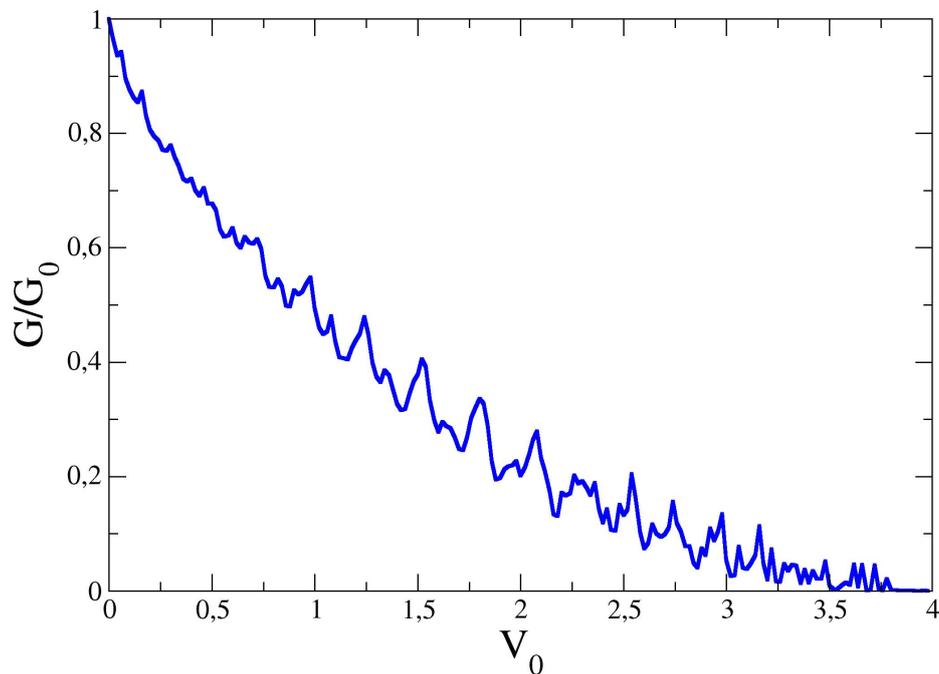


Figura 13 – Condutância em função da barreira de potencial.

por quatro átomos o hamiltoniano é dado por:

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

No apêndice B.1 contém o código do correspondente exemplo, o hamiltoniano foi extraído através do comando: `sys.hamiltonian_submatrix()`.

Outo exemplo que podemos modelar é um dos problemas encontrados nos livros de introdução à mecânica quântica que é o caso da barreira de potencial. Para o modelo da ligação forte vamos considerar uma fita bidimensional com uma rede quadrada, no qual os átomos na região central da fita possuem um potencial V_0 constante, como descrito pelo código que se encontra no apêndice B.2. Na Fig. 13, podemos observar à medida que o valor do potencial V_0 aumenta a condutância diminui, o que é esperado, uma vez que o potencial aumenta as chances dos elétrons passarem pela barreira diminuem.

Além dos sistemas com redes quadradas, o kwant também podem modelar estruturas com simetrias triangulares semelhantes ao grafeno, como também transcreve hamiltonianos que envolvam a interação entre primeiros e segundos vizinhos dependentes das orientações das ligações os quais são importantes para estudar as interações spin órbitas. De maneira

simples o kwant mapeia os átomos do sistema e essas implementações podem ser facilmente aplicadas. Por exemplo, vamos considerar o seguinte hamiltoniano:

$$H = \sum_i c_i^\dagger c_i - i\lambda_R \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\phi_{ij}} (\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{d}}_{ij})_z c_i^\dagger c_j - \frac{i2}{3} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\phi_{ij}} (\hat{\mathbf{d}}_{in} \times \hat{\mathbf{d}}_{jn})_z s_z c_i^\dagger c_j, \quad (4.9)$$

onde $\langle \dots \rangle$ e $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ representa os primeiros e segundos vizinhos, respectivamente, \mathbf{s} as matrizes de Pauli e $\hat{\mathbf{d}}$ o vetor unitário que define a direção e o sentido de cada ligação. O primeiro termo estipula a posição dos átomos na rede. O segundo termo envolve a interação de um átomo com os seus primeiros vizinhos, assim, para o grafeno o valor da ligação vai depender da orientação da ligação e pode ser implementado no kwant pelos seguintes comandos:

```
1 syst[kwant.builder.HoppingKind((0, 0), a, b)] = - lambda_R * sigma_x
2 syst[kwant.builder.HoppingKind((0, 1), a, b)] = - lambda_R * (-sigma_x*0.5 +
   sigma_y*0.87)
3 syst[kwant.builder.HoppingKind((1, -1), b, a)] = - lambda_R * (-sigma_x*0.5 -
   sigma_y*0.87)
```

Para o terceiro termo que conecta os átomos com os seus segundos vizinhos, devemos perceber que a ligação entre um átomo i e j há um átomo n no caminho entre eles, assim, a componente z do produto vetorial dos vetores unitários assumem valores 1 ou -1, e sua implementação pode ser feitas do seguinte modo:

```
1 syst[kwant.builder.HoppingKind((1, 0), a, a)] = 1j * lambda_km * sigma_z
2 syst[kwant.builder.HoppingKind((0, 1), a, a)] = - 1j * lambda_km * sigma_z
3 syst[kwant.builder.HoppingKind((1, -1), a, a)] = - 1j * lambda_km * sigma_z
4
5 syst[kwant.builder.HoppingKind((1, 0), b, b)] = - 1j * lambda_km * sigma_z
6 syst[kwant.builder.HoppingKind((0, 1), b, b)] = 1j * lambda_km * sigma_z
7 syst[kwant.builder.HoppingKind((1, -1), b, b)] = 1j * lambda_km * sigma_z
```

onde, para o python, o valor $1j$ representa um número imaginário. Logo, entendido como modelar os sistemas, podemos obtemos as estruturas de bandas como nos apêndices B.3 e B.4 os quais podem ser observado nas Fig. 19 b) e c). Como também, calcular o número de modos em cada guia de onda, a condutância e o ruído disparo em função da força de desordem, da energia e do fluxo magnético, como apresentado nos apêndices B.5 e B.6. No caso do apêndice B.6, desejamos calcular a média da energia a partir da realização de várias simulações, assim, o *script* está escrito de modo a automatizar essa tarefa, em adicional, também incluímos o apêndice B.7 o qual executará as simulações em paralelo. Note que o comando *taskset -c número_do_processador* fixar as simulações para um respectivo processador de modo otimizar as simulações.

Vale observar que até a versão atual do kwant 1.2, o cálculo do ruído disparo pode ser realizado apenas para uma configuração com dois guias de ondas acoplado ao sistema. Por exemplo, na Fig. 14, determinamos o valor do ruído disparo pela expressão:

$$S = \frac{2e^3|V|}{\pi\hbar} \sum_n T_n(1 - T_n) \quad (4.10)$$

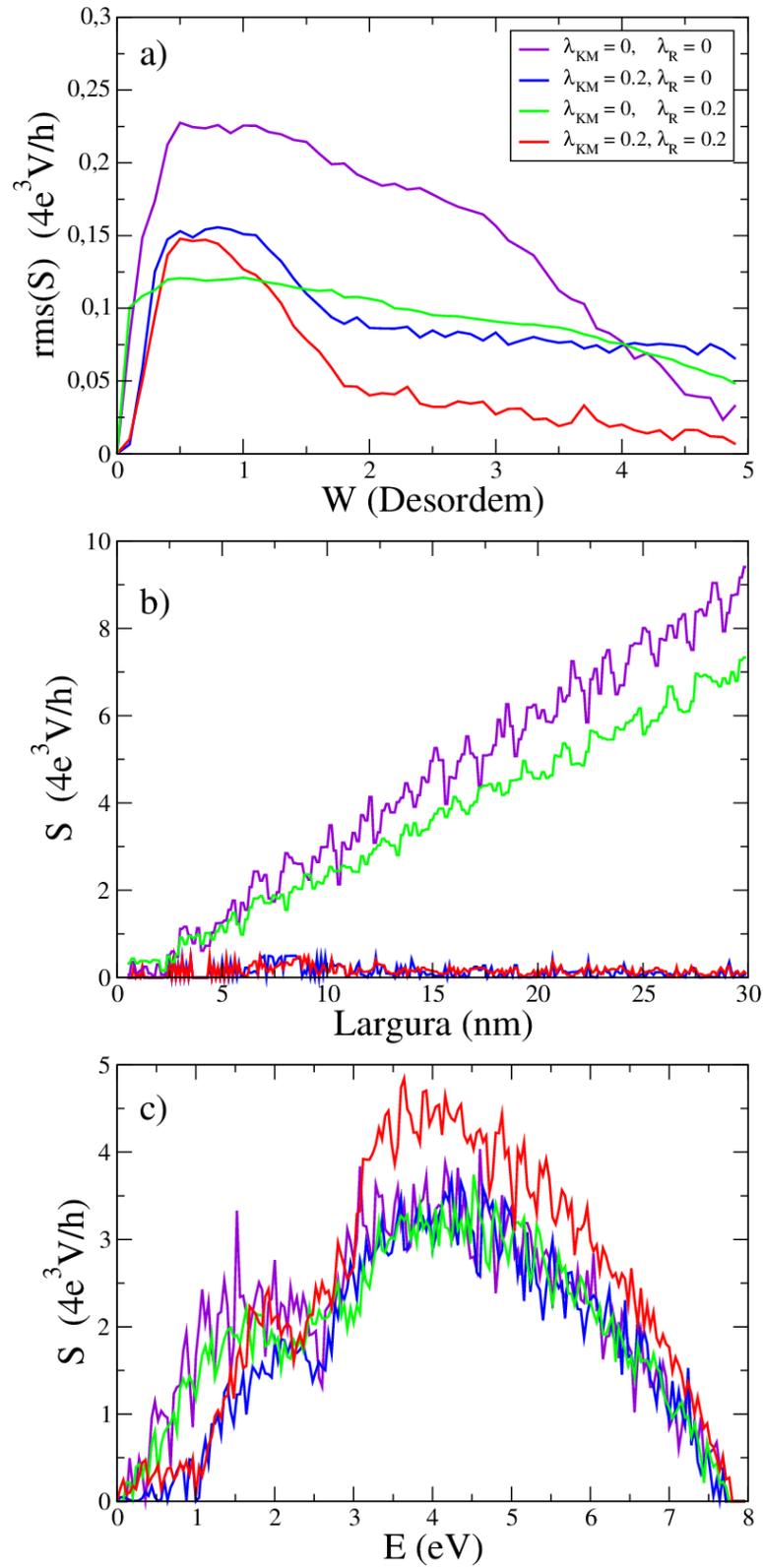


Figura 14 – Ruído disparo em função a) da força de desordem, b) da largura da fita e c) da energia.

onde $T_n = tt^\dagger$ e t é a matrix de transmissão.

4.2 LAMMPS

“Dinâmica molecular clássica é uma ferramenta computacional usualmente utilizada para simular as propriedades de líquidos, sólidos e moléculas. O qual cada N átomo ou molécula é tratado como um ponto de massa e as equações de Newton são integradas para computar o seu movimento. Assim, a partir do movimento de um conjunto de átomos, várias informações microscópicas e macroscópicas podem ser extraídas tais como os coeficientes de transporte, diagramas de fases e propriedades estruturais e conformacionais. De modo que a descrição física do modelo está contida em funcional da energia potencial que determina as forças sobre os átomos devido as suas interações” (40).

Uma das características típicas de simulações com dinâmica molecular é que elas não utilizam uma grande quantidade de memória dos computadores, uma vez que, apenas vetores contendo as informações sobre suas posições e velocidades são armazenadas. Por outro lado, computacionalmente, as simulações são grandes em dois domínios: no número de átomos e no número de passos de simulação. Sendo a escala de comprimento para coordenadas atômicas em Angstrom; em três dimensões, centenas ou milhares átomos devem ser usados nas simulações para aproximar-se da escala do submícron. Em líquidos e sólidos o passo de simulação deve ser escolhido de modo a descrever o movimento vibracional dos átomos no sistema com precisão, assim, o limite dos passos de simulações tem que ser menor que um femtossegundo, conseqüentemente, para descrever um fenômeno “real” que é da ordem dos picossegundos, milhares de passos de simulações são necessários. Por causa dessa demanda computacional, consideráveis esforços tem sido explorado pelos pesquisadores para otimizar as simulações com dinâmica molecular. Portanto, programas como o LAMMPS tem sido uma das ferramentas mais utilizadas para fazer esses cálculos visto que várias atualizações para paralelizar as tarefas são implementadas nos seus códigos.

Mais ainda, investigar propriedades térmicas e mecânicas de nanoestruturas via métodos computacionais são essenciais para o desenvolvimento de novas tecnologias, visto que, muitas vezes, estudar e interpretar resultados de microestruturas obtidos por técnicas experimentais torna-se difícil por causa dos defeitos que surgem no processo de fabricação, os quais não podem ser ignorados. Por exemplo, com dinâmica molecular podemos estudar os processos de transportes térmicos para determinar a condutividade térmica por diferentes métodos, sendo os mais conhecidos: o método direto, o qual é um método fora do equilíbrio termodinâmico que impõem um gradiente de temperatura através da estrutura, de modo que, reproduz uma situação análoga à situação experimental; em contraste, o existe o método Green-Kubo, que é um método no equilíbrio térmico que usa as flutuações das correntes de calor para determinar a condutividade térmica. Outro caso de interesse é analisar as propriedades mecânicas de nanoestruturas, como também, as modificações que elas causam sobre as propriedades térmicas.

Para demonstrar como essas propriedades podem ser obtidas com o LAMMPS,

vamos explorar sistematicamente ambos os métodos Green-Kubo e direto, como também, os efeitos mecânicos, para diferentes nanoestruturas, como o diamante, o grafeno e o nitreto de boro. Muitas das questões computacionais serão abordadas, por exemplo, no método Green-Kubo qual é o tempo mínimo de simulação para adquirir uma “boa” função de autocorrelação da corrente de calor, bem como, no método direto, qual é o tempo necessário para o fluxo de calor alcançar o estado estacionário que impões um gradiente de temperatura linear. Em adicional, para o Ubuntu 18, a instalação do LAMMPS pode ser facilmente realizada apenas pelos seguintes comandos:

```

sudo add-apt-repository ppa:gladky-anton/lammps
sudo add-apt-repository ppa:openkim/latest
sudo apt-get update
sudo apt-get install lammps-stable
sudo apt-get update
sudo apt-get install lammps-stable-doc
sudo apt-get install lammps-stable-data

```

A condutividade térmica via método Green-Kubo é obtida através da integração da função de autocorrelação do fluxo de calor [*heat current autocorrelation function* (HCACF)], que no LAMMPS é definida pela expressão:

$$\kappa = \frac{1}{k_B T^2 V} \int_0^\infty \langle J_x(0) J_x(t) \rangle dt \quad (4.11)$$

onde V é o volume, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura do sistema e o termo entre os colchetes angulares denotam a média sobre o ensemble. Como as simulações são feitas no equilíbrio termodinâmico, os coeficientes de transporte são determinados pela fórmula de Green-Kubo resultante do teorema flutuação-dissipação, de forma que, como não há força imposta, o sistema está sempre no regime de resposta linear. No entanto, foi bem estabelecido que os efeitos de tamanho finito desempenham um papel na aplicação do método de Green-Kubo. Além disso, tempos de simulação muito longos parecem ser necessários para convergir suficientemente bem a função de autocorrelação do fluxo térmico (41). Outro ponto crucial no método Green-Kubo é a escolha adequada da fórmula que computa o fluxo de calor, em geral, para estrutura tridimensionais, como o diamante e o silício, a expressão:

$$\mathbf{J} = \sum_i e_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (\mathbf{F}_{ij} \cdot (\mathbf{v}_i + \mathbf{v}_j)) \mathbf{r}_{ij}, \quad (4.12)$$

produz o valor correto da condutividade térmica e também coincidem com valores obtidos pelo método direto. Porém, como relatado em trabalhos, o LAMMPS ao calcular a condutividade térmica para estruturas bidimensionais, o uso da Eq. (4.12) gera valores não físicos, por isso, para calcular a contribuição de outros termos no fluxo de calor outras expressões são necessárias (42, 43).

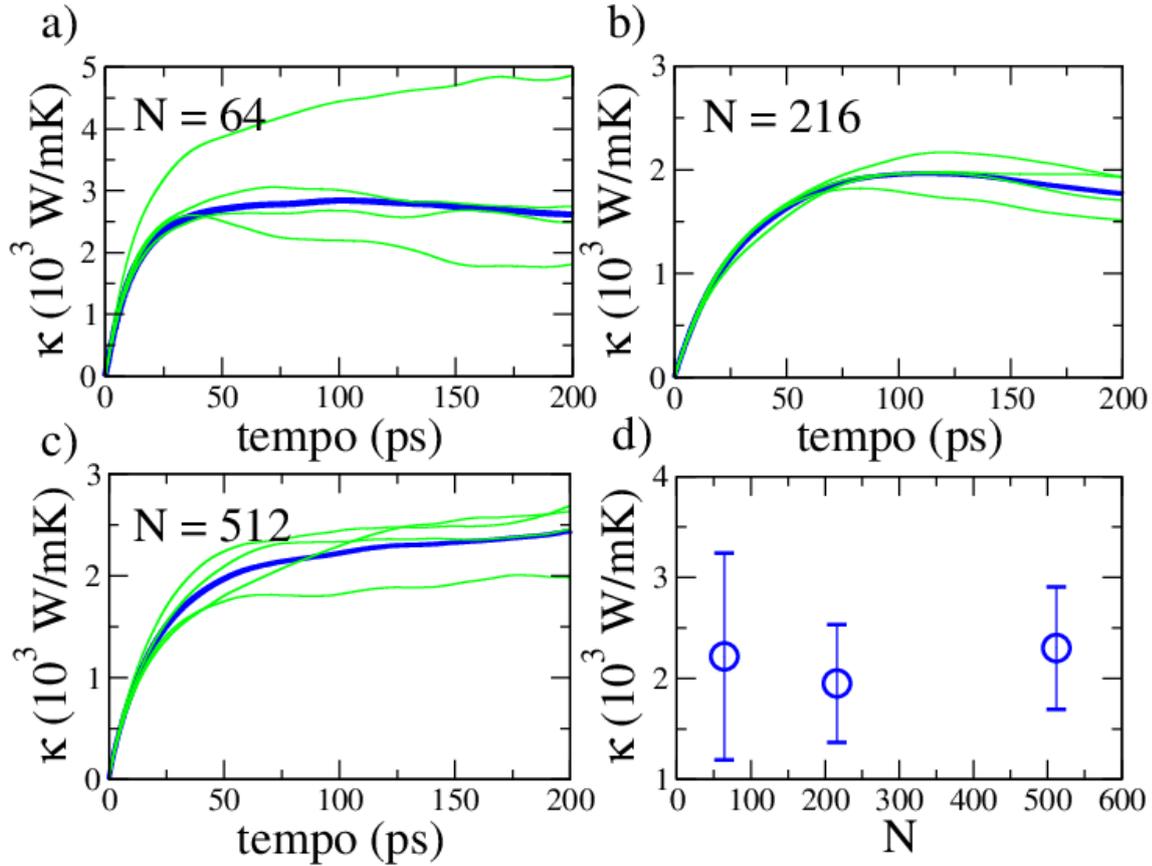


Figura 15 – Condutividade térmica em função do tempo de correlação para o diamante com diferentes células de simulações a uma temperatura de 300 K.

Na Fig. 15, apresentamos a condutividade térmica em função do tempo de simulação e do número de átomos no sistema, para o diamante. No anexo B.8, encontra-se o *script* que detalha o arquivo de entrada para o LAMMPS. Para calcular a condutividade térmica foram aplicadas condições de contorno periódicas em todas as direções. O potencial Tersoff (44) foi usado para descrever as interações entre os átomos de carbono, com um passo de simulação de 1,0 fs e, para cada simulação, diferentes sementes foram utilizadas para inicializar as velocidades iniciais dos átomos obedecendo a distribuição gaussiana. Uma vez que, o método Green-Kubo é capaz de calcular todos os elementos do tensor da condutividade térmica, para os sistemas tridimensionais, definimos que a condutividade é dada por:

$$\kappa_{3D} = \frac{k_{xx} + k_{yy} + k_{zz}}{3}, \quad (4.13)$$

e para estruturas bidimensionais, como o grafeno, a condutividade térmica sobre o plano é dada por :

$$\kappa_{2D} = \frac{k_{xx} + k_{yy}}{2}. \quad (4.14)$$

Os resultados foram obtidos para estruturas cúbicas com dimensões 2x2x2, 3x3x3, 4x4x4 unidade de célula de simulação [*unit cell* (uc)]. Inicialmente as estruturas foram equilibradas a uma temperatura de 300 K acoplado um termostato de Nosé-Hoover por 1,0 ns e depois

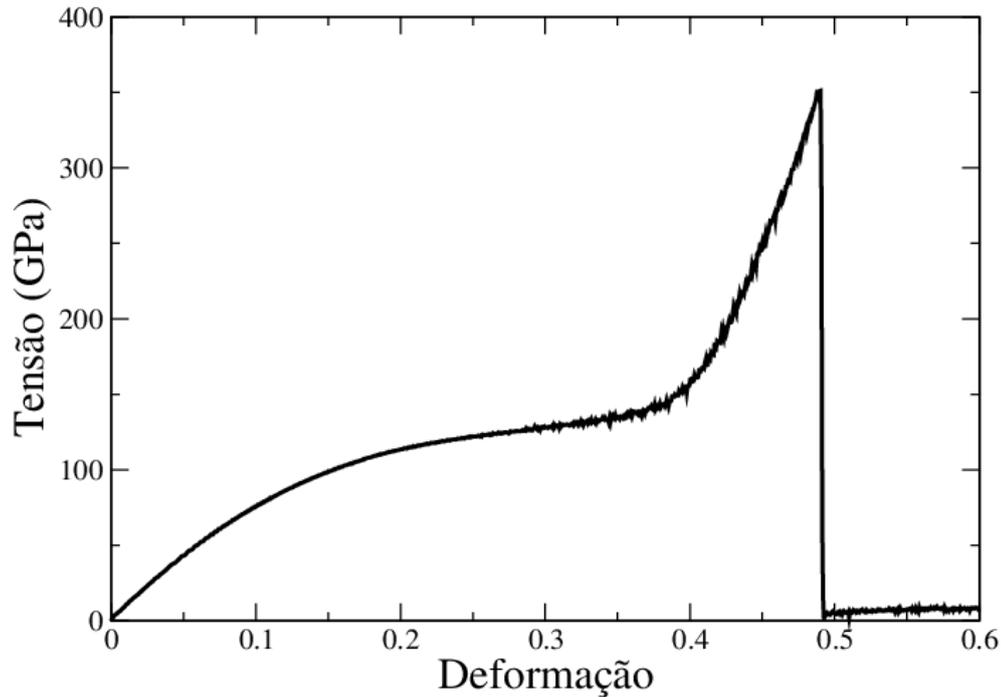


Figura 16 – Resposta tensão-deformação do hBN obtido com o potencial Tersoff parametrizado para o BNC (2), a temperatura ambiente.

mais 1,0 ns de simulação foi executada no ensemble microcanônico com volume, temperatura e energia constantes. Em seguida, realizamos mais 20,0 ns de tempo de simulação, gravando os valores das correntes de calor a cada 10 passos de simulações. Com os dados gravados da corrente de calor, a função de autocorrelação foi computada e, assim, determinamos a condutividade térmica pela integral da função de autocorrelação do fluxo de calor dada pela Eq. (4.11). Além do mais, para cada estrutura foram realizadas quatro ou mais simulações, para tomar a média da condutividade térmica. Contudo, de acordo com a literatura, para obter resultados mais consistentes, são necessários tempos de simulações superiores a 50 ns e mais de 50 simulações para diminuir os efeitos da flutuação térmica. Para o diamante, consideramos sistemas com pressão zero e com uma constante de rede $a = 3,57 \text{ \AA}$. Em adicional, a função de autocorrelação não foi integrada sobre todo o tempo de simulação, mas apenas nos tempos iniciais, uma vez que, a função de autocorrelação para tempos posteriores apresenta muito ruído e nenhuma informação pode ser analisada, o que leva a resultados ambíguos.

Comparando os resultados, podemos observar que os efeitos de tamanho finito pouco afetam a condutividade térmica para o diamante, devido as condições de contorno periódica que foram aplicadas, visto também que, não ocorre um aumento em κ à medida que aumentamos o número de átomos em cada sistema. Como resultado, podemos estimar que a condutividade térmica para o diamante está entre 1500 à 2500 W/mK, no qual está em boa concordância com outros trabalhos (45).

Com o LAMMPS também podemos investigar as propriedades mecânicas. Por exemplo, caso desejamos estudar a resposta tensão-deformação em folhas de nitreto de boro à temperatura ambiente. Primeiro, devemos aplicar as condições de contorno periódicas nas direções planar para remover os efeitos de tamanho finito. Em seguida, para deformar a estrutura, ao longo de uma direção, aumentamos o comprimento da célula de simulação por uma taxa de deformação constante por 0,1 ns de tempo de simulação. Após deformar a estrutura, aplicamos o ensemble da pressão na direção perpendicular à direção da deformação para garantir a condição de estresse uniaxial. Como resultado, na Fig. 16, podemos observar que a tensão aumenta linearmente com a deformação, corresponde ao regime elástico, após certo valor de deformação a estrutura passa para o regime plástico até alcançar o ponto de ruptura. Em adicional, no apêndice B.8 encontra-se o arquivo de entrada para executar as simulações.

Logo, com o LAMMPS várias propriedades e efeitos de nanoestruturas com dinâmica molecular podem ser investigadas.

4.3 GULP

“O programa *General Utility Lattice Program* (GULP) realiza uma variedade de simulações de materiais usando diferentes tipos de condições de contorno: 0D, moléculas; 1D, polímeros; 2D, superfícies, grãos, etc) ; 3D, sólidos periódicos. O foco do código é obter soluções analíticas através do método de dinâmica de rede, sempre que possível, em vez de usar dinâmica molecular. Uma variedade de campos de forças pode ser usada dentro do GULP abrangendo o modelo de casca para materiais iônicos, mecânica molecular para sistemas orgânicos, o modelo de átomo embutido para metais e o potencial REBO reativo para hidrocarbonetos. Derivadas analíticas são incluídas até pelo menos a segunda ordem para a maioria dos campos de força e até a terceira ordem para muitos outros (46).”

Para calcular a figura de dispersão dos fônons com o GULP, os fônons são descritos calculando seus valores em pontos no espaço recíproco, geralmente dentro da primeira zona de Brillouin. Assim, obteremos $3N$ fônons por ponto k . Os três modos mais baixos representam o chamado ramo acústico que tende a valores de zero no centro da zona de Brillouin ($k = 0, 0, 0$), conhecido como ponto Γ . Nesse ponto, os modos acústicos correspondem à translação pura da rede cristalina e, portanto, são modos de frequência zero. Um gráfico das frequências vibracionais versus k dá origem às curvas de dispersão de fônons. Tendo como ponto de partida a matriz da constante de força, dada pelas segundas derivadas em relação aos átomos no espaço cartesiano. No caso de um sólido, os termos devem ser multiplicados pelo fator de fase correspondente, $e^{ik \cdot r}$. Assim, a matriz da constante de força, F , entre dois átomos i e j é dada por:

$$F_{i\alpha j\beta}(k) = \sum_R \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right) e^{ik \cdot (r_{ij} + R)}. \quad (4.15)$$

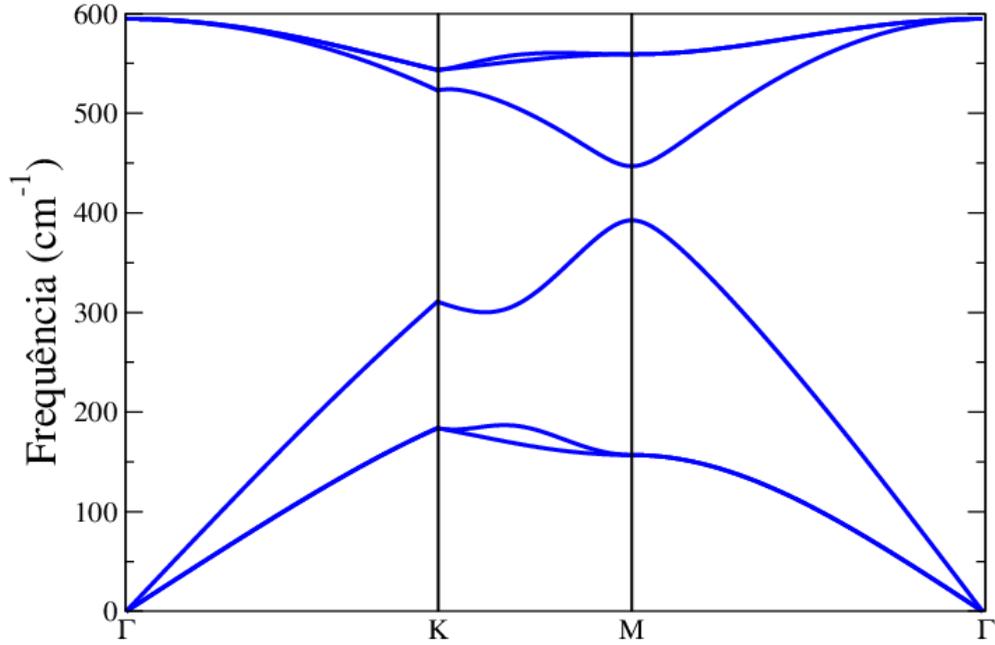


Figura 17 – Relação de dispersão de fônons para o silício ao longo das direções de alta simetria na zona de Brillouin.

A soma sobre R representa a soma sobre os vetores da rede dentro do raio de corte. Esta matriz de constantes de força é então convertida para a matriz dinâmica D , multiplicando pelas massas da raiz quadrada inversa dos íons:

$$D_{i\alpha j\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{m_i m_j}} F_{i\alpha j\beta}(k). \quad (4.16)$$

Para calcular a figura de dispersão para o silício foi usado o potencial Stillinger-Weber parametrizado para o silício (35). Para relaxar a estrutura, otimizamos ela sob pressão nula constante, permitindo que os átomos e o tamanho da célula de simulação relaxassem em seu estado de equilíbrio. Essas posições atômicas e parâmetros celulares foram usados em conjunto com o potencial para calcular as frequências vibracionais permitidas no cristal. Na Fig. 17, são apresentadas as curvas de dispersão de fônons calculadas ao longo de algumas linhas de alta simetria. Em adicional, no apêndice B.9, segue o código para obter os resultados, como também um *script* para escrever o arquivo de entrada do potencial para o programa fazer a correta leitura.

5 FLUTUAÇÃO UNIVERSAL E DENSIDADE DE PICOS DA CONDUTÂNCIA NO GRAFENO

O transporte elétrico em sistemas mesoscópicos desordenados são fortemente afetados pelos comportamentos das funções de ondas dos elétrons (47, 48, 49, 50, 51, 52). O espalhamento dos elétrons em nanoestruturas dá origem aos fenômenos fundamentais da flutuação universal da condutância [*universal conductance fluctuation* (UCF)], que depende apenas da dimensionalidade e das simetrias dos estados coerentes (53, 54, 55, 56). Uma característica extraordinária da UCF é a seleção natural de apenas alguns conjuntos para descrever suas propriedades emergentes. Apesar da complexidade dos dispositivos mesoscópicos, os detalhes atômicos são irrelevantes e as propriedades de transporte dependem apenas de simetrias fundamentais. De acordo com a teoria de matrizes aleatórias [*random matrix theory* (RMT)] (47, 57, 58), existem três ensembles: (1) ensemble ortogonal circular (COE) ($\beta = 1$), se o hamiltoniano suportar simetrias de inversão temporal e de rotação de spin, ou seja, se nenhum campo magnético for aplicado $B = 0$ e a interação spin-órbita [*spin-orbit interaction* (SOI)] for desprezada; (2) ensemble unitário circular (CUE) ($\beta = 2$), caso a simetria de reversão temporal for quebrada por um campo magnético, $B \neq 0$; e (3) ensemble simplético circular (CSE) ($\beta = 4$), caso a simetria de rotação de spin for quebrada, enquanto a simetria de reversão temporal é preservada, ou seja, a SOI é não nula.

Em sistemas macroscópicos, no limite termodinâmico, a condutância elétrica assume valores fixos para um mesmo material. Contudo, no regime mesoscópico, flutuações que aparecem aleatórias surgem devido a algum campo externo ou a uma energia externa que variam de amostra para amostra (58, 59, 60, 61, 62). Curiosamente, essas flutuações são, na verdade, propriedades caóticas categorizadas por meio de suas amplitudes em qualquer um dos ensembles universais mencionados anteriormente, ou seja, elas dependem apenas das simetrias fundamentais da natureza. Uma maneira de medir a correlação de tais eventos caóticos é executar uma média no conjunto de realizações de vários dispositivos desordenados. Este processo exaustivo de fazer e medir amostras fornece a importante escala de largura de correlação associada ao caos. Vários resultados experimentais e teóricos indicam a universalidade desta escala, que atua como um “número caótico” (63). Para variações paramétricas na energia, por exemplo, esta média nas amostras permite encontrar o tempo de permanência do elétron como o inverso da largura de autocorrelação correspondente (64, 65, 66, 67). As medidas em função do campo magnético externo, por outro lado, têm o comprimento de coerência de fase como o mensurável físico associado (56), um parâmetro relevante do espalhamento quântico.

Avanços recentes em nanotecnologia permitiram a produção e o controle de monocamadas de grafeno com átomos de carbono distribuídos na rede em favo de mel (68, 69).

A comunidade científica tem mostrado grande interesse pelo grafeno devido as suas extraordinárias propriedades térmicas e elétricas (68, 70, 71, 72). Outros estudos demonstram a existência de universalidade no grafeno além das classes de Wigner-Dyson mencionadas anteriormente (73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80). No regime mesoscópico caótico a RMT prevê a existência de dez classes de simetrias de acordo com a classificação de Cartan (58), no qual as três classes de Wigner são as mais estabelecidas. A rede favo de mel do grafeno é dividida em duas sub-redes, que dão origem as simetrias quirais, permite a emulação e controle das outras classes de Cartan em átomos artificiais (pontos quânticos). Geralmente a simetria quiral é observada em isolantes topológicos (60, 61, 62, 81, 82) e em parte em estudos sobre o caos relativístico (49, 50, 51). Contudo, a detecção experimental de outras simetrias tem sido uma tarefa difícil dada que a quiralidade tende a desaparecer à medida que o número de canais (largura dos guias de ondas) aumenta sutilmente, uma vez que para dois ou mais canais esse sinal tende a desaparecer rapidamente. Diante desse cenário, duas questões de caráter experimental e de interesse teórico surgem naturalmente. O primeiro diz respeito à extração da largura de correlação magnética considerando a necessidade de várias realizações experimentais e, portanto, a síntese de um conjunto muito grande de amostras de nanofios. Logo, será que existe um mensurável capaz de extrair a largura de correlação por meio de uma única realização experimental? A segunda trata dos valores característicos associados à universalidade em isolantes topológicos como o grafeno. A largura de autocorrelação e, conseqüentemente, o comprimento de coerência de fase carregam informações peculiares de isolantes topológicos? Neste trabalho damos uma resposta positiva a ambas as questões. O observável em questão é a densidade de máximos (máximo local por intervalo de campo magnético) já testada em diferentes sistemas (63, 64, 65, 66, 67, 83). Para estender a validade do nosso resultado também investigamos a monocamada de grafeno em diferentes cenários e encontramos diferentes números associados ao caos e à universalidade que podem ser extraídos de uma única realização. Nossos resultados são confirmados por dados experimentais disponíveis na literatura (3, 4).

5.1 Método

Neste trabalho investigamos os três modelos principais para nanofios de grafeno. Como mostraremos, todos eles exibem a UCF. O primeiro modelo (modelo I), suporta a simetria de rotação de spin e negligência o termo SOI. O segundo (modelo II) e terceiro (modelo III) modelos, implementamos os efeitos da SOI na estrutura eletrônica do grafeno. Também realizamos uma análise da flutuação universal e da densidade de picos da condutividade para a rede quadrada, seguindo a metodologia de Verçosa (83).

Os hamiltonianos da rede favo de mel do grafeno com defeitos, nas representações do modelo da ligação forte (*tight binding*) podem ser definidos como (59, 84, 85):

modelo I,

$$H_1 = \sum_i \varepsilon_i c_i^\dagger c_i - t \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\phi_{ij}} c_i^\dagger c_j ; \quad (5.1)$$

modelo II,

$$H_2 = H_1 - \frac{i2}{\sqrt{3}} \lambda_{KM} \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} e^{i\phi_{ij}} \left(\hat{\mathbf{d}}_{in} \times \hat{\mathbf{d}}_{jn} \right)_z s_z c_i^\dagger c_j ; \quad (5.2)$$

modelo III,

$$H_3 = H_1 - i\lambda_R \sum_{\langle i,j \rangle} e^{i\phi_{ij}} \left(\mathbf{s} \times \hat{\mathbf{d}}_{ij} \right)_z c_i^\dagger c_j ; \quad (5.3)$$

onde $\langle \dots \rangle$ e $\langle\langle \dots \rangle\rangle$ são denotados como as interações de primeiros e segundos vizinhos, respectivamente. Para o modelo I, o primeiro termo introduz uma desordem de curto alcance, onde ε_i é uma escolha aleatória no intervalo entre $-W/2 < \varepsilon_i < W/2$, onde W mede a força de desordem e $c_i (c_i^\dagger)$ é o operador aniquilação (criação) sobre o local i . O segundo termo representa a interação usual entre primeiros vizinhos, sendo t a ligação entre os átomos de carbono. Aqui escolhemos o valor de $t = 2,6$ eV em acordo com cálculos da teoria dos funcionais da densidade [*Density functional theory (DFT)*] (86). A aplicação de um campo magnético externo B , que quebra a simetria de reversão temporal, nas simulações foram levados em consideração pela introdução do fluxo magnético

$$\phi_{ij} = \frac{e}{\hbar} \int_{\mathbf{r}_i}^{\mathbf{r}_j} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}, \quad (5.4)$$

que nesse trabalho escolhemos o vetor potencial magnético, $\mathbf{A} = (-By, 0, 0)$, perpendicular (direção z) à folha do grafeno. O modelo II, é termo de interação spin orbita com simetria de espelho, que envolve os átomos de segundos vizinhos i e j , sendo n o vizinho comum entre eles e $\hat{\mathbf{d}}_{in}$ é o vetor unitário de n para i . O segundo termo no modelo III é a interação entre primeiros vizinhos descrito por Rashba. O símbolo \mathbf{s} são as matrizes de Pauli que descrevem os spins dos elétrons.

As simulações foram realizadas com o código Kwant (1). Calculamos a condutância pela fórmula de Landauer-Büttiker:

$$G = \frac{e^2}{h} Tr(tt^\dagger), \quad (5.5)$$

onde t é a matriz de transmissão, escritas em termos das funções de Green. Os sistemas foram sanduichados entre dois guias semi-infinitos ideais, como mostra a Fig. 18, e o comportamento da flutuação de amostra para amostra foi definido pelo desvio de condutância $\text{rms}(G) = \sqrt{\langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2}$.

5.2 Resultados e Discussão

Por razões pedagógicas, dividimos esta seção em seguintes quatro subseções: a seção 5.2.1 mostra os efeitos da SOI sobre a estrutura de bandas do grafeno e as correspondentes condutância na ausência de desordem. Na seção 5.2.2, incorpora os efeitos das desordens

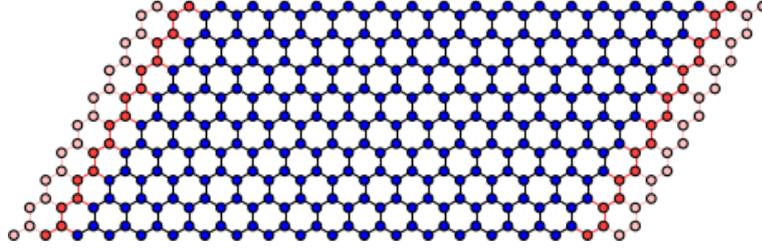


Figura 18 – Configuração das nanofitas de grafeno para os cálculos das condutâncias. Os sistemas foram sanduichados entre dois guias semi-infinitos ideais.

sobre a condutância no grafeno e também em sua UCF. Na seção 5.2.3, descreve a densidade de picos da condutância e analisa os dados numéricos correspondentes usando, como método, os resultados do princípio da entropia máxima. A seção 5.2.4 analisa a densidade de picos da condutância a partir dos dados das referências (3, 4).

5.2.1 O fio de grafeno na ausência de desordem

A investigação é iniciada com as obtenções dos resultados conhecidos na literatura (84, 85) e pela análise da estrutura de bandas do grafeno. Exploramos uma nanofita de grafeno em zigue-zague [zigzag graphene nanoribbon (ZGNR)] com 84 átomos, na ausência de desordem e campo magnético. Para o modelo I, a Fig. 19 (a) mostra que as bandas conectadas umas às outras, em $k_x = \pi/a$, são as bandas do grafeno fora das bordas (*bulk bands*), revelando que os estados de bordas são populados sobre a energia de Fermi ($E = 0$) e que cada banda possui uma cópia degenerada. Para o modelo II, de acordo com os resultados apresentados na Fig. 19 (b), o efeito da quebra da simetria rotação de spin pela SOI leva à abertura das bandas de borda e a um aumento do gap de 1,0 a 1,5 eV entre as bandas do grafeno fora das bordas, que está de acordo com o modelo Kane-Mele (84). Esse modelo fornece resultados explicando que os estados de bordas não são quirais desde que cada borda propaga estados em ambas direções. O modelo III, que contempla o termo Rashba, viola a simetria de espelho (87) $z \rightarrow -z$, deslocando algumas bandas, como mostra a Fig. 19 (c).

A condutância foi analisada em amostras com 10 nm de largura e com 100 nm de comprimento, na ausência de desordem e campo magnético. Os resultados para os três modelos são mostrados na Fig. 20. Para o modelo I que não possui a SOI a condutância é quantizada, como esperado, e é nulo para qualquer energia fora do intervalo $|E| > 8,0$ eV, enquanto o valor máximo da condutância é encontrado em $|E| = 2,6$ eV. Para o modelo II que considera a SOI na região de espalhamento, com um $\lambda_{KM} = 0,1$, os degraus da condutância apresentam algumas flutuações e comparado ao modelo I os estados de bordas diminuem de -0,4 para -0,8 eV, como aguardado uma vez que a estrutura de bandas apresenta o mesmo comportamento. No modelo III que implementa a SOI através do termo Rashba, com um $\lambda_R = 0,15$, também induz algumas flutuações.

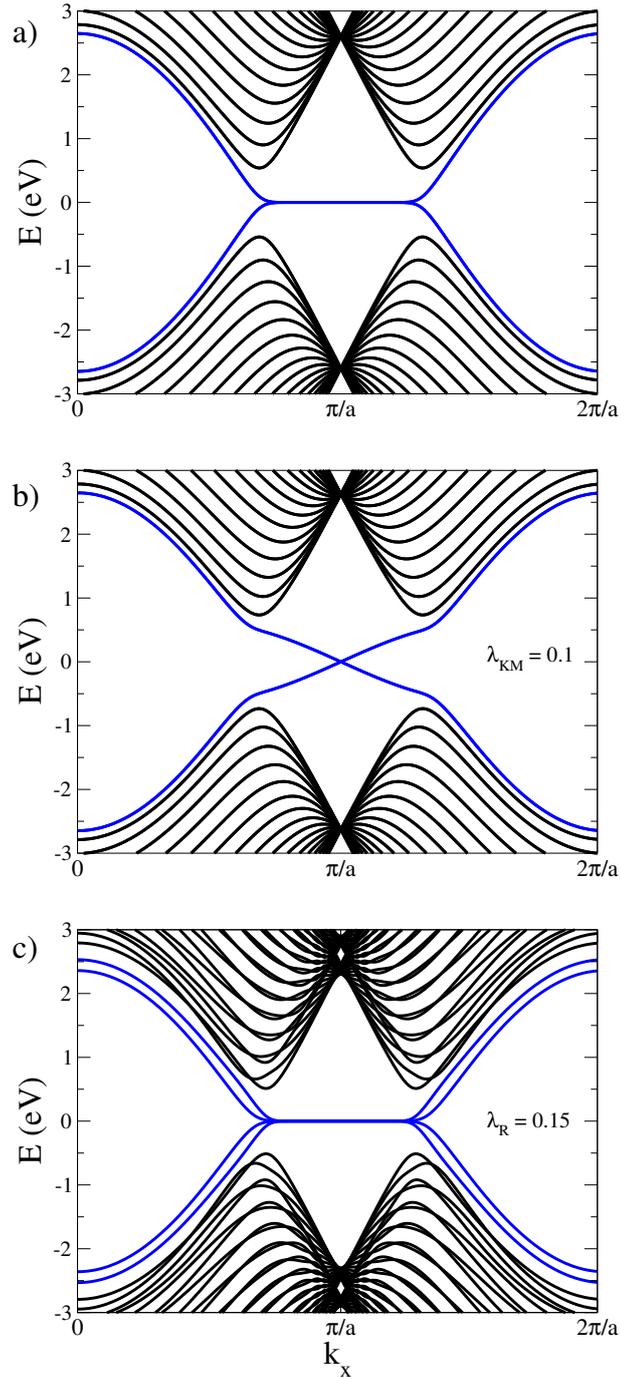


Figura 19 – Estrutura de bandas do ZGNR para diferentes sistemas com 84 átomos. As linhas em azul indicam os estados de borda. Estruturas de bandas: (a) modelo I, preserva a simetria de reversão temporal e de rotação de spin, caracterizado pelo COE; a simetria de reversão temporal foi quebrada para o modelo II (b) e quebrada para o modelo III (c), por outro lado, em ambos os modelos a simetria de reversão foram quebradas com os valores $\lambda_{KM} = 0,1$ e $\lambda_R = 0,15$ para a SOI. Os modelos II e III são caracterizados pelo CUE e CSE, respectivamente.

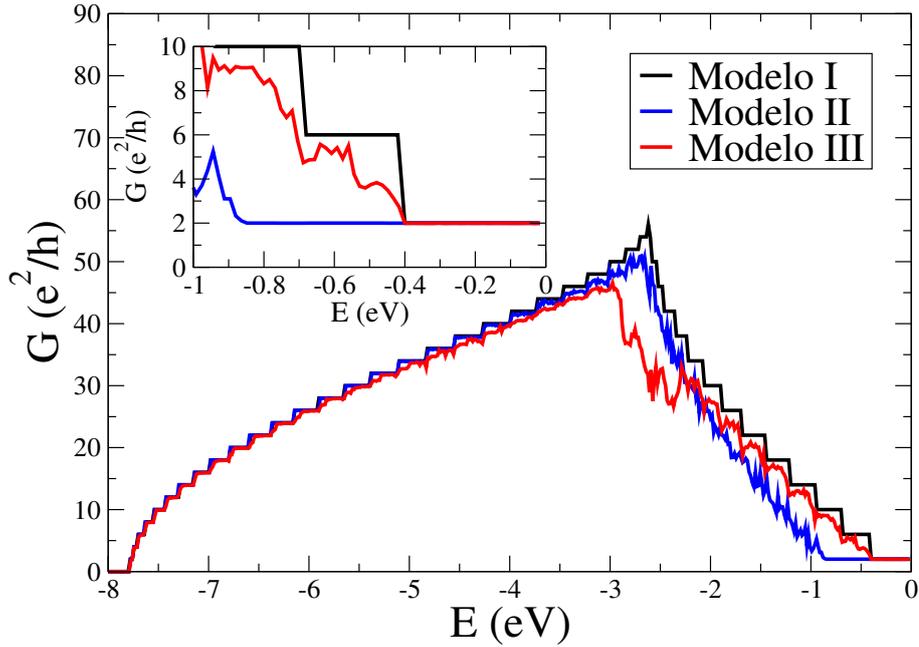


Figura 20 – Condutância do grafeno como função da energia para sistemas na ausência de desordem e campo magnético, com um comprimento de 100 nm e com larguras de 6,0 nm. A figura intercala indica que para energias próximas a energia de Fermi (acima de -4,0 eV) os estados de bordas não são afetados pela SOI.

5.2.2 O fio de grafeno com desordem

O objetivo principal deste estudo foi simular sistemas cujas propriedades relevantes manifestam a UCF sempre que o transporte de elétrons está no regime difusivo. Com este propósito, analisamos as médias das condutâncias e suas flutuações em funções das forças de desordem, conforme a Fig. 21, no qual escolhemos os valores típicos $\lambda_{KM} = 0,15$ e $\lambda_R = 0,15$ para os modelos II e III, respectivamente. Em $W = 0$ o sistema se comporta como ideal, à medida que a força da desordem aumenta a condutância diminui, Fig. 21 (a), e devido aos efeitos das desordens induz as flutuações de amostra para amostra, Fig. 21 (b). Portanto, com valores moderados de W o regime difusivo é ativo e pela Fig. 21 (b) os desvios da condutância indicam que os sistemas suportam valores característicos esperados de um nanofio quase unidimensional, descrito pela RMT (47). Para grandes valores de W , a condutância realiza uma transição condutor para isolante ocasionada pela localização de Anderson (48), i.e, a condutância e seu desvio tende a zero, como esperado.

Outra perspectiva da UCF pode ser esclarecida através da média da condutância e seu desvio em função da energia de Fermi. Esse resultado foi apresentado na Fig. 22 no qual usamos os valores $\lambda_{KM} = 0,15$ e $\lambda_R = 0,15$ para os modelos II e III, respectivamente, e para todos os modelos fixamos a força da desordem em $W = 0,75$. Para o modelo I, o desvio da condutância que se caracteriza pelo COE ($\beta = 1$) permanece em torno de $0,74 e^2/h$, como pode ser observado na Fig. 22 (b). No modelo II, Fig. 22 (b), os estados de

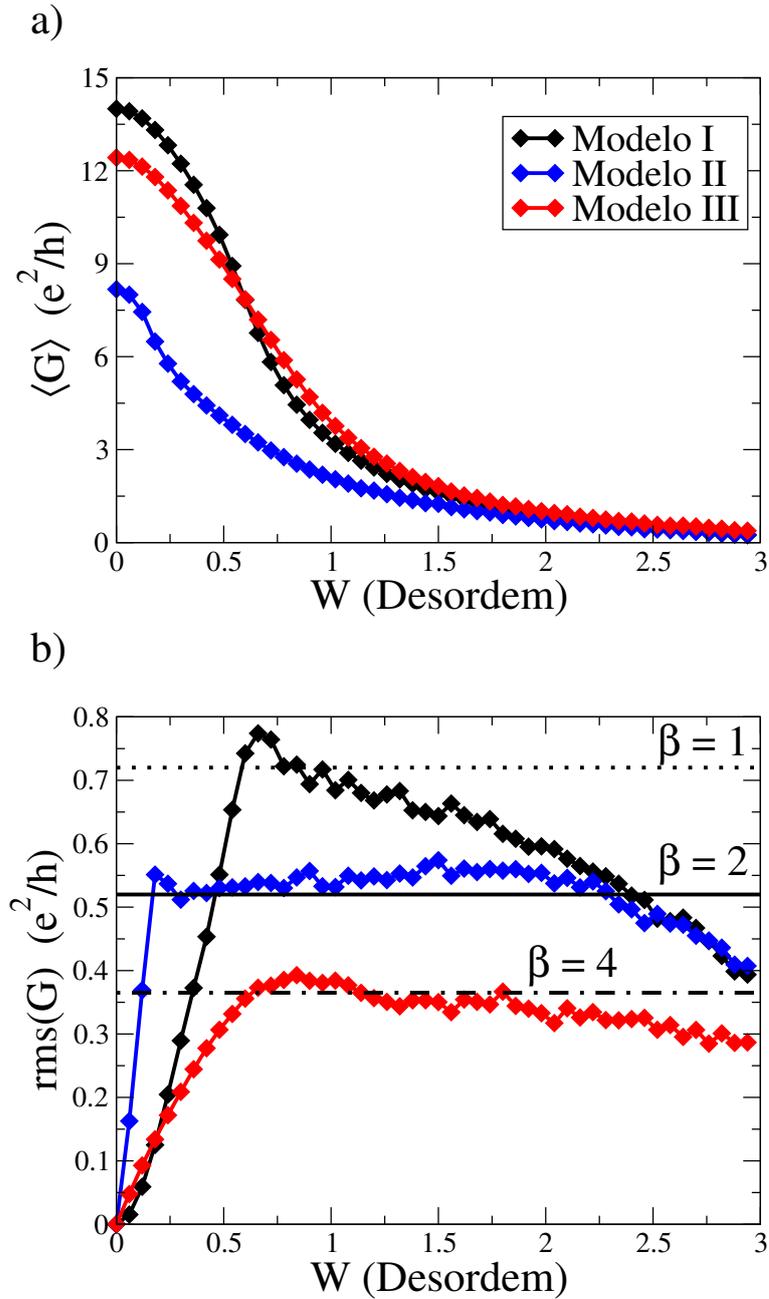


Figura 21 – Efeitos da desordem no grafeno. a) Média da condutância e b) flutuação em função da força da desordem W . Esses resultados foram obtidos a partir de 2000 amostras, com o sistema a uma energia de $-1,2$ eV.

bordas ($E > -0,4$ eV) não são afetados pelas desordens e indica que o transporte eletrônico está no regime balístico e a robustez dos estados de bordas topológicos (81). Por outro lado, para $E < -0,4$ eV a flutuação da condutância exibe um valor universal com o valor da UCF de $0,52 e^2/h$ no regime difusivo, no qual esse valor caracteriza o CUE ($\beta = 2$). Note que pelo RMT o modelo II deveria ser caracterizado pelo CSE ($\beta = 4$). Como discutido por Choe e Chang (59), isso se deve a forma particular do hamiltoniano H_2 desenvolvido por Kane-Mele (84), no qual ele pode ser interpretado pela soma de dois hamiltonianos de Haldane (88), $H_2 = H_{Haldane}^+ \otimes H_{Haldane}^-$, sendo uma soma direta do hamiltoniano de

Haldane com spin pra cima e outro com spin para baixo, em que cada termo suporta um sinal oposto. O modelo de Haldane é caracterizado pelo CUE ($\beta = 2$) desde que a fase adquirida pelo termo de segundo vizinho quebre a simetria de reversão temporal. Consequentemente, o modelo II exibe uma UCF com um valor de $0,52 e^2/h$, uma vez que o hamiltoniano H_2 é fundamentado no modelo de Haldane. Para o modelo III, os estados de bordas são afetados pelas desordens como indicado na Fig. 22 (b) e os desvios da condutância converge para o valor de $0,37 e^2/h$ caracterizando o CSE, como esperado.

5.2.3 A densidade de picos da condutância

Com o intuito de investigar a relação entre a densidade de picos e a função de autocorrelação, analisamos o comportamento da condutância em função de um campo magnético aplicado perpendicular à folha do grafeno. Para isso em todas as simulações usamos uma força de desordem de $W = 0,75$ e com o a energia de Fermi de $-1,2$ eV. A aplicação de um fluxo de campo magnético nas amostras causa a transição no ensemble COE para o CUE para o modelo I, e CSE para o CUE para o modelo III, em ambos os casos isso ocorre devido à quebra da simetria de reversão temporal. Para o modelo II, o fluxo magnético não afeta o seu ensemble.

Na Fig. 23, apresentamos as curvas típicas da condutância, no qual nos permite contar o número de máximos. A densidade de pico [*conductance peak density* (CPD)] foi definida como a razão entre o número de máximos N e o intervalo de fluxo magnético tomado para medir os máximos, $\rho_\Phi = N/(\Delta\Phi/\Phi_0)$ (64). Na tabela 2, exibimos os valores dos máximos e as CPD para os três modelos. Para todos os modelos do grafeno calculamos as CPD com $\Delta\Phi/\Phi_0 = 0,006$ (eixo das abscissa de baixo), e para a rede quadrada com $\Delta\Phi/\Phi_0 = 0,1$ (eixo das abscissa de cima), como indicado na Fig. 24.

	N	ρ_Φ	Γ_Φ	ρ_Φ
Modelo I	8	1333	$4,4 \times 10^{-4}$	1532
Modelo II	11	1833	$7,4 \times 10^{-4}$	1614
Modelo III	20	3333	$1,8 \times 10^{-4}$	3778
Quadrada	35	371	$21,2 \times 10^{-4}$	321

Tabela 2 – Segunda coluna: O número de máximos (N). Terceira coluna: a densidade de pico obtido a partir da expressão $\rho_\Phi = N/(\Delta\Phi/\Phi_0)$, com $\Delta\Phi/\Phi_0 = 0,006$. Quarta coluna: comprimento de correlação Γ_\perp obtido pelas funções de autocorrelação da Fig.24. Quarta coluna: A densidade de pico da condutância calculado pela Eq.(5.6). Os resultados mostram que há grande concordância entre os dois métodos para obter a densidade de pico da condutância.

O uso do princípio da máxima entropia em sistemas quânticos estabelece uma importante conexão entre o comprimento de autocorrelação Γ_Φ e a densidade de máximos ρ_Φ , como é proposto na Ref. (64). O método foi aplicado em uma variedade de cenários,

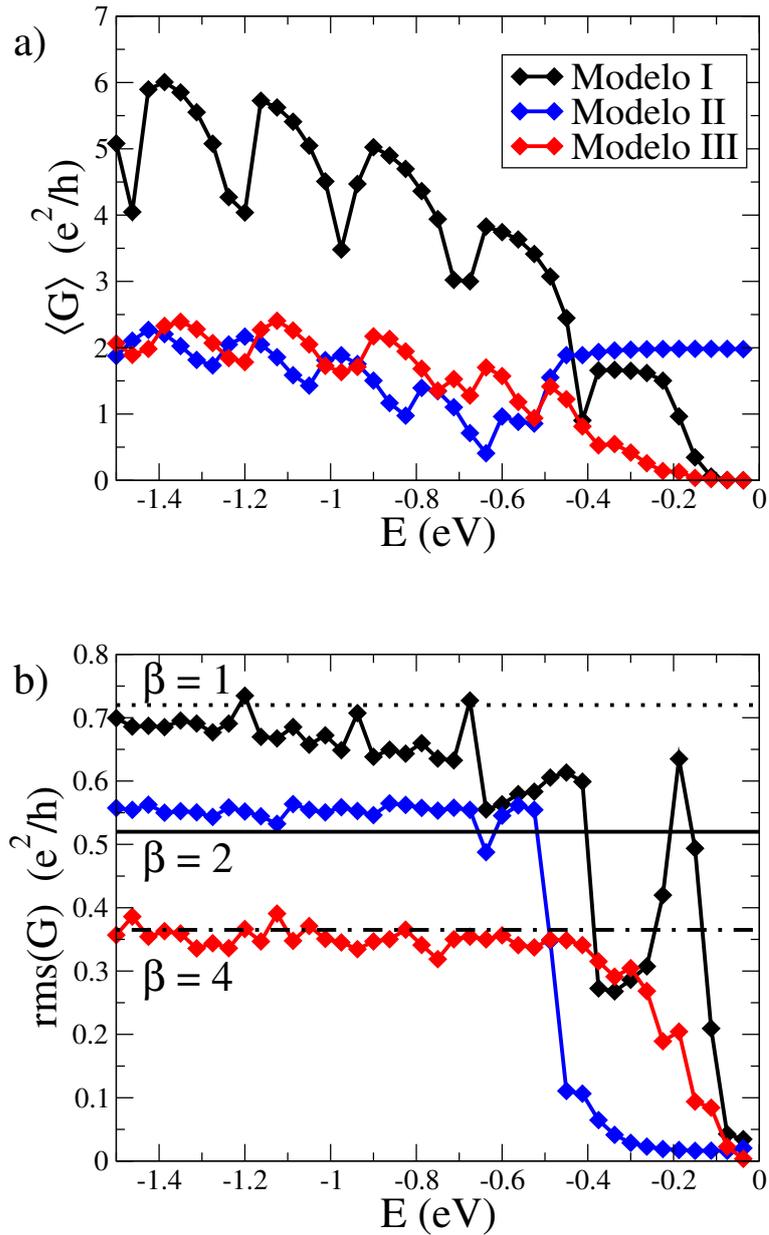


Figura 22 – Características do transporte elétrico no grafeno. a) Médias das condutâncias e b) suas flutuações em função da energia, na presença de desordem. Os sistemas possuem comprimentos de 100 nm e 114 canais. As linhas em (b) indicam os valores previstos pela teoria da flutuação universal da condutância para sistemas quase-unidimensional, onde $\beta = 1$ representa o ensemble circular ortogonal, $\beta = 2$ o ensemble circular unitário e $\beta = 4$ o ensemble circular simplético.

produzindo aplicações em diferentes sistemas (65, 66). A obtenção experimental da largura de correlação requer uma média sob os dados derivados da síntese e medição em um conjunto de amostras. Portanto, esse é um processo custoso, embora resulte neste importante número característico de caos. A exigência de uma grande quantidade de dados para extrair a média do conjunto pode ser substituída por uma medição simples e única através da

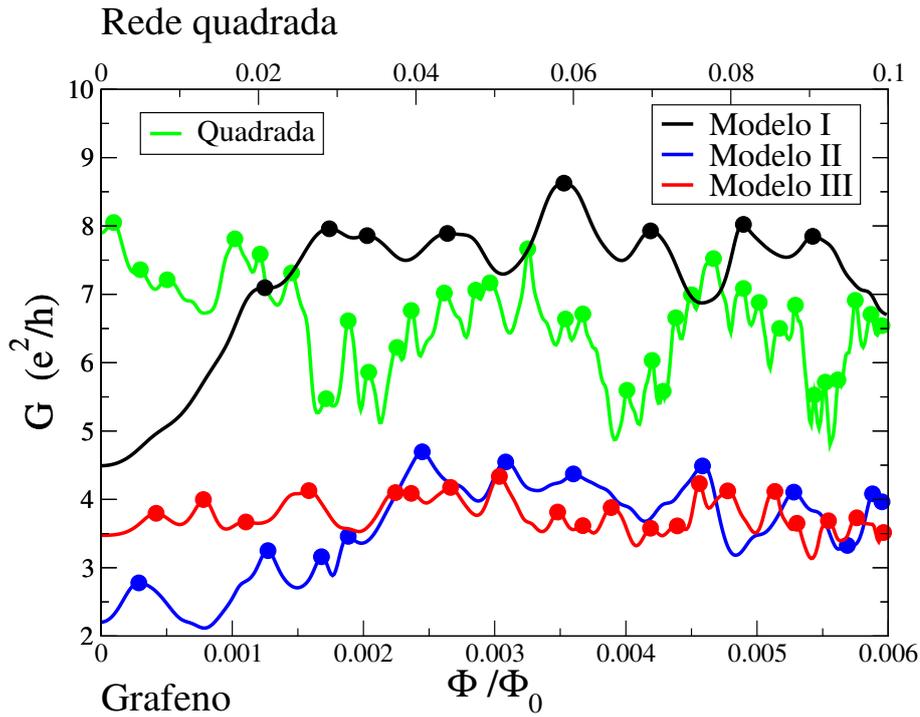


Figura 23 – Condutância em função do fluxo magnético perpendicular a folha do grafeno, com uma força de desordem de $W = 0,75$ e com uma energia de Fermi de $-1,20$ eV. Para os modelos II e III, os valores usados foram de $\lambda_{KM} = 0,15$ e $\lambda_R = 0,15$, respectivamente.

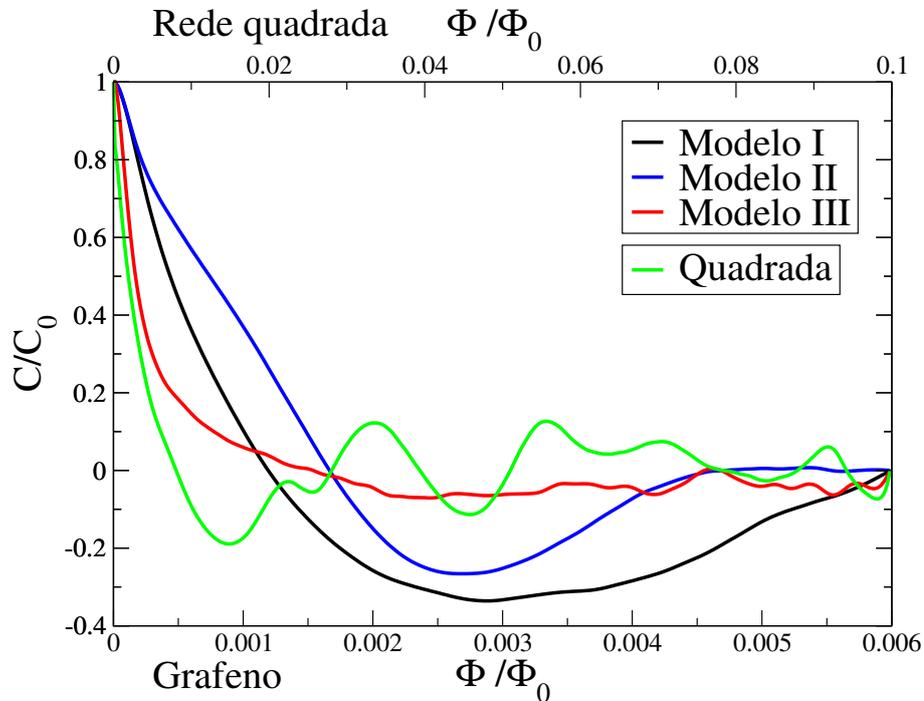


Figura 24 – Função de autocorrelação da condutância em função do flux magnético perpendicular a folha do grafeno, obtidos para 10^3 realizações. Para os modelos II e III usamos $\lambda_{KM} = 0,15$ e $\lambda_R = 0,15$, respectivamente.

densidade máxima observável. O método determina essa relação por meio da fórmula:

$$\rho_{\Phi} = \frac{3}{\pi\sqrt{2}\Gamma_{\Phi}} \approx \frac{0,68}{\Gamma_{\Phi}}. \quad (5.6)$$

Para confirmar os resultados obtidos anteriormente, presentes na Tab. 2, calculamos as funções de autocorrelação $C[\Delta(\Phi/\Phi_0)]$ simulando várias amostras diferentes por meio de modificações sutis nas condições de contorno, a fim de estabelecer uma conexão com o caos. Uma vez com os dados, extraímos o Γ_{Φ} . A função de autocorrelação foi calculada através da sua definição usual:

$$C(\Delta\Phi/\Phi_0) = \langle G(\Delta\Phi/\Phi_0)G(0) \rangle - \langle G(\Delta\Phi/\Phi_0) \rangle \langle G(0) \rangle,$$

produzindo os resultados exibidos na Fig. 24 para os modelos de grafeno (eixo horizontal inferior) e para a rede quadrada (eixo horizontal superior). A largura de autocorrelação também foi definida da maneira usual, ou seja, o valor $\Delta\Phi/\Phi_0$ na metade da altura

$$\frac{C(\Gamma_{\Phi})}{C(0)} = \frac{1}{2}.$$

Os valores obtidos de Γ_{Φ} pela Fig. 24 são apresentados na coluna do lado direito da Tabela 2. Substituindo os valores de Γ_{Φ} na Eq. (5.6) determinamos a CPD, no quais também estão presente na Tabela 2. O resultado da terceira e da quarta coluna estão em grande concordância e, assim, demonstrar a eficiência do procedimento CPD para um dispositivo de grafeno desordenado.

Por outro lado, como representado nas Figs. 21.b e 22.b, os desvios da condutância nos nanofios de grafeno desordenados seguem as simetrias fundamentais dos conjuntos Wigner-Dyson, ou seja, eles não fornecem informações relacionadas à simetria quiral do grafeno. Contudo, os resultados da Fig. 23 mostram uma mudança significativa na CPD, deixando clara a impressão digital de simetria quiral. Essas mudanças que afetaram a CPD podem caracterizar adequadamente as simetrias fundamentais quirais em medições de transporte. Realizamos a mesma simulação para uma rede quadrada para a qual não há sub-rede, referindo-nos, portanto, às simetrias fundamentais usuais dos conjuntos de Wigner-Dyson. Nossos resultados são demonstrados na Fig. 24 e também na Tabela 2, confirmando o resultado da Referência (75).

Como exposto na Tabela 2, as CPD dos fios de grafenos desordenados variam entre 1.333 e 3.333, enquanto para nanofios típicos o valor é de 371. Ainda mais surpreendente, mostramos que há uma diferença de uma ordem de magnitude em todas as medições de condutância de um isolante topológico (para a estrutura em favo de mel de grafeno) comparados a um nanofio com uma rede quadrada. Portanto, nossos resultados demonstram que a UCF carrega claramente informações sobre a simetria fundamental da estrutura da sub-rede.

5.2.4 Impressões digitais quirais subjacentes aos sinais experimentais

Nossos resultados sugerem que a quiralidade pode ser suportada mesmo com um grande número de canais abertos deixando impressões digitais na condutância/UCF. Dados experimentais em fios mesoscópicos difusivos com um número de canais da ordem de algumas dezenas seriam, conseqüentemente, significativamente relevantes para provar exatamente o comprimento da largura de autocorrelação e outros observáveis previamente estabelecidos. No entanto, os dados experimentais disponíveis ao nosso conhecimento são para mais de 100 canais. Seguimos os resultados anteriores a fim de encontrar, que através de uma única realização, as impressões digitais da quiralidade. Logo, nesta seção aplicamos a metodologia desenvolvida em dados experimentais encontrados na literatura (3, 4).

Ojeda *et al.* (3) e Lundberg *et al.* (4) desenvolveram medidas experimentais de condutância em função do campo magnético em monocamada de grafeno, as quais são mostrados nas Figs. 25 (a) e 25 (b), respectivamente. No primeiro, a monocamada de grafeno em forma de nanofio foi depositado em silício dopado e tem dimensões de 2,7 μm de largura e 0,9 μm de comprimento. Enquanto no último, foi depositado sobre um *wafers* de SiO_2 / Si e tem dimensões de 4,1 μm de largura e 12,9 μm de comprimento. Apesar dos comprimentos das amostras experimentais serem uma ordem maior do que aqueles usados em nossas simulações numéricas, Fig. 23, os dados experimentais têm um comportamento semelhante, conforme ilustrado na Fig. 25.

Concentramos a investigação dos dados experimentais em um dos observáveis experimentais mais relevantes, o comprimento de coerência de fase L_ϕ , que tem relação direta com a largura de autocorrelação:

$$L_\phi = \sqrt{\frac{h}{e\Gamma_\perp}} \quad (5.7)$$

onde h é a constante de Planck e e a carga eletrônica. Substituindo a Eq. (5.6) na Eq. (5.7), obtemos:

$$L_\phi = 2^{1/4} \sqrt{\frac{\pi h}{3e}} \rho_\perp, \quad (5.8)$$

o qual fornece uma relação direta entre ρ_\perp e L_ϕ . Isso indica que podemos obter o comprimento de coerência de fase por meio de um cálculo simples da densidade de pico da condutância diretamente a partir de dados experimentais, mesmo sem a informação da largura de correlação.

Primeiro, removemos o ruído aleatório devido à interferência térmica e ao aparato experimental dos dados. Uma maneira simples e direta de realizar a extração é por meio do algoritmo de Bézier, conforme usado e descrito nas Refs. (83, 59). A suavização das curvas das condutâncias em função de um campo magnético perpendicular são representadas pela cor preta na Fig. 25. O número de máximos encontrados nos dados da Fig. 25 (a) é $N = 16$, enquanto o intervalo sobre o campo magnético usado para contar o número de

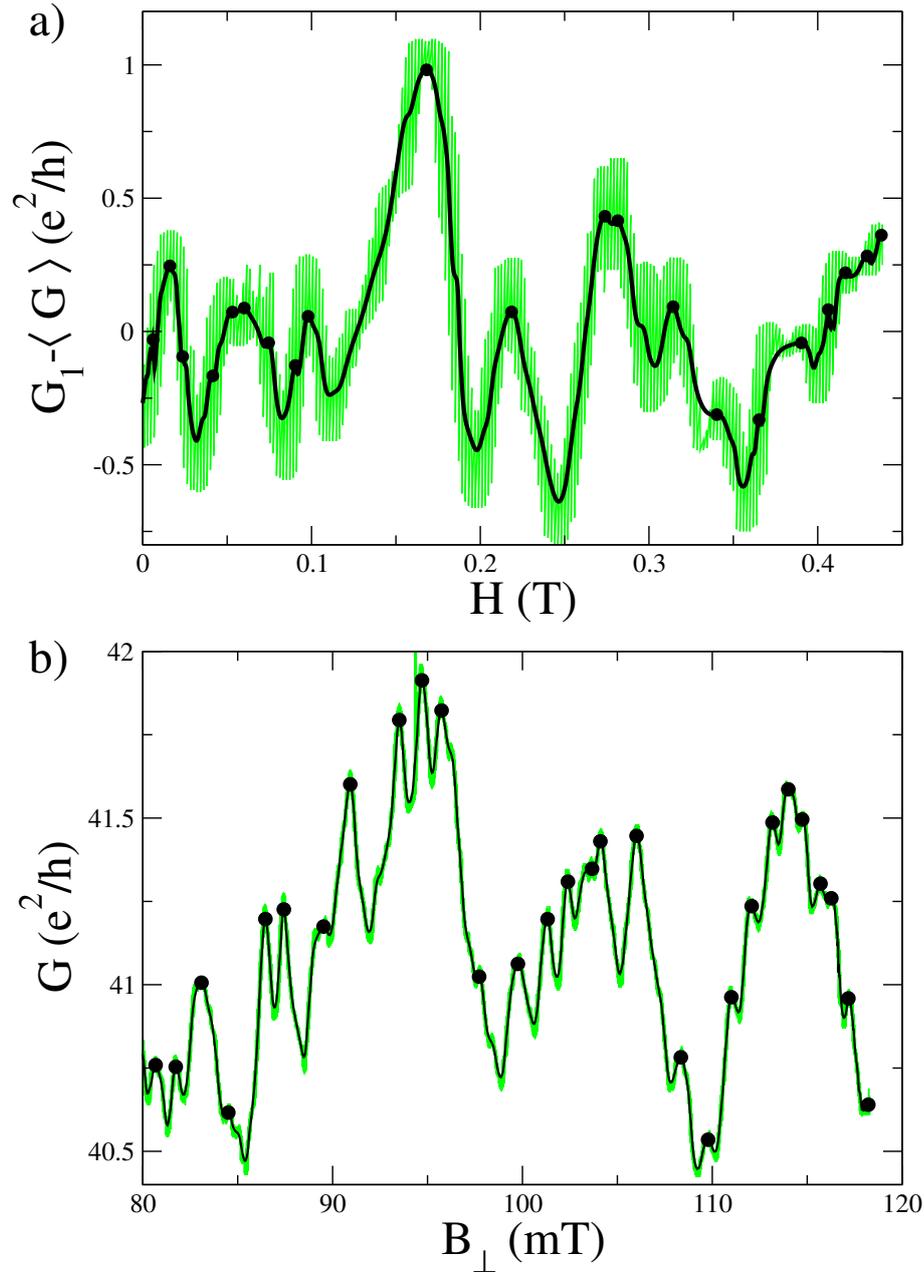


Figura 25 – Dados experimentais das medições das condutâncias em monocamadas de grafeno em função do campo magnético. Os dados experimentais (verde) são obtidos a parti das referências: (a) da Ref. (3) e (b) da Ref. (4). As curvas em preto são as suavizações das condutâncias experimentais.

máximo é $\Delta B = 0,45$ T, que permite inferir diretamente o valor $\rho_{\perp} = 35,6$ T⁻¹. Depois disso, substituindo o valor na Eq. (5.8), obtemos o comprimento de coerência de fase $L_{\phi} \approx 0,46$ μm , que está de acordo com valores da literatura (70, 89, 90, 91, 92) para uma mobilidade de $\mu \approx 10^3$ cm²/Vs em monocamadas de grafeno. Uma comparação direta entre os resultados da CPD de uma monocamada de grafeno e aqueles da Ref. (59, 83) que investigam amostras de nanofios de InAs (regime metálico). Para tais amostras metálicas (conjuntos Wigner-Dyson) com uma mobilidade também de $\mu \approx 10^3$ cm² /

Vs (93), encontramos uma CPD com $\rho_{\perp} = 3,4 \text{ T}^{-1}$, substituindo esse valor na Eq. (5.8) obtemos $L_{\phi} \approx 0,14 \mu\text{m}$. Notavelmente em situações experimentais similares (com pequenos valores de mobilidade) as CPD do grafeno são dez vezes maior do que para os nanofios de InAs, assim, confirmam que a UFC carregam informações fundamentais sobre a simetria de sub-rede. Além disso, há uma impressão digital do comprimento de coerência peculiar nas simetrias quirais universais, confirmando muito bem nossas previsões teóricas. Em adicional, o número de máximos na Fig. 25 (b) é $N = 32$ e $\Delta B = 0,045 \text{ T}$, resultando em um $\rho_{\perp} = 711,1 \text{ T}^{-1}$ e $L_{\phi} \approx 2 \mu\text{m}$, que está em acordo com valores da literatura para monocamadas de grafeno com alta mobilidade $\mu \gg 10^3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (94, 95, 96).

Além disso, não apenas mostramos que a CPD pode ser entendido como um número característico de sub-rede universal, mas também obtemos uma lei que relaciona o comprimento da fase de coerência com a raiz quadrada da densidade máxima. A rápida oscilação da condutância em função do campo do grafeno explica seu forte comportamento de coerência quântica.

5.3 Conclusão

Em conclusão, investigamos três modelos amplamente utilizados para descrever nanofios de grafeno. Os três geraram flutuações universais na condutância, cada uma pertencendo a diferentes classes de simetrias fundamentais: conjuntos ortogonais, unitários ou simpléticos. O estudo demonstrou a conexão entre o aspecto típico de sistemas com a simetria de sub-rede e as classes de simetrias universais, como também, a formação de estados de borda. As manifestações no transporte magnético de elétrons difusivos são evidentes nesses diferentes cenários.

Através da conexão entre os sinais de condutância com o princípio de máxima entropia, identificamos um mensurável capaz de extrair o comprimento de correlação por meio de uma única realização experimental de uma monocamada de grafeno. Notavelmente, identificamos uma impressão digital clara da estrutura da sub-rede e, como um desdobramento, o sinal vindo de isolantes topológicos simplesmente contando o número máximo, mesmo no regime de muitos canais abertos.

Obtivemos uma lei que relaciona o comprimento de coerência de fase à raiz quadrada da densidade máxima $L_{\phi} \propto \sqrt{\rho_{\perp}}$, mostrando por meio de dados experimentais o sinal da sub-rede em uma ordem de magnitude quando comparado à condução magnética em sistemas semicondutores usuais. Nosso estudo abre caminho para a busca de sinais de transportes quânticos coerentes em sistemas quirais.

6 PROPRIEDADES TÉRMICAS DO SILICENO

Neste capítulo apresentamos uma investigação das propriedades térmica do siliceno por meio de simulações clássicas via dinâmica molecular. Os resultados foram obtidos empregando o potencial Stillinger-Weber (SW) para descrever as forças interatômicas dos sistemas, parametrizado especificamente para a estrutura estudada (97). As simulações foram realizadas com o pacote Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) (40), com condições de contorno periódicas ao longo das direções do plano e condições de contorno livre na direção perpendicular ao plano. Usamos o algoritmo velocidade Verlet (98) para integrar as equações de movimento, com um passo de tempo de 1,0 fs. Todas as simulações são independentes, associadas às diferentes sementes que geram um conjunto de velocidades iniciais de acordo a distribuição Maxwell-Boltzmann.

6.1 Introdução

O grafeno foi a primeira estrutura bidimensional identificado e analisado em laboratório (99), com uma única camada de átomos de carbono densamente compactado, possui uma extrema resistência mecânica, uma alta condutividade térmica e elétrica, como também outras excepcionais propriedades e que o torna altamente interessante para inúmeras investigações (100, 68). Com os avanços das pesquisas, outros materiais bidimensionais foram construídos e sintetizados e uma nova classe de materiais bidimensionais com estrutura com redes em favo de mel vem aumentando rapidamente (101, 102, 103). Entre esses novos materiais bidimensionais com redes em favo de mel, o siliceno tem sido bastante estudado por causas das suas propriedades físicas e químicas que possuem vastas aplicações (104, 105, 106, 107). Embora, o siliceno tenha sido previsto teoricamente em 1994 por Takeda *et. al.* (108), apenas nos últimos anos foi possível sintetizá-lo sobre diferentes substratos (109, 110, 111, 112). De acordo com os trabalhos de Lay *et. al.*, nanofitas de siliceno foram fabricadas sobre os substratos de prata nas direções (110) e (100) (113). Além do mais, para aplicações nanoeletrônicas, o siliceno é um material melhor do que o grafeno, por causa da compatibilidade e a integração esperado com tecnologia do silício já existente.

Estudos teóricos e experimentais (114, 115, 116, 109, 117, 118), mostram que a semelhança entre o grafeno e o siliceno é devido aos átomos de carbono e silício serem elementos pertencentes ao mesmo grupo IV da tabela periódica, e o que faz do siliceno ser uma alternativa satisfatória para o grafeno é devido ao silício possuir um raio iônico maior, no qual promove a hibridização sp^3 , enquanto a hibridização sp^2 é energeticamente mais favorável em átomos de carbono. Uma característica do siliceno é que devido à estrutura fracamente encurvada e à existência da hibridização mista sp^2 - sp^3 , o siliceno é

energeticamente mais propício como uma estrutura encurvada (119, 120). Além do mais, o siliceno pode ser usado para aplicações em novos recursos tecnológicos (121). Outra vantagem do siliceno sobre o grafeno é que o hiato (*gap*) entre as bandas do siliceno podem ser facilmente aberto e ajustado pela aplicação de um campo elétrico externo (122, 123, 124), que contrário do grafeno essa é uma difícil tarefa de ser realizada, uma vez que, o *gap* apenas pode ser aberto quando depositado sobre algum substrato. Em adicional, o siliceno também mostra-se como um promissor material termoelétrico (125, 126), uma vez que cálculos *ab init* sugerem que as propriedades elétricas do siliceno são semelhantes ao grafeno (127), e também ao fato do siliceno ter um baixa condutividade térmica (97, 128).

Como qualquer material, no processo de fabricação vários tipos de defeitos são tipicamente formados, conseqüentemente, esses defeitos afetam as propriedades térmicas, elétricas e mecânicas em nanofitas de siliceno (129, 130, 131, 132). No presente momento, entre todas as abordagens desenvolvidas para a fabricação de material bidimensional de alta qualidade e baixo custo, a deposição de vapor químico [*chemical vapor deposition*(CVD)] tem o maior potencial para produzir folhas de siliceno em escala industrial (133, 134, 135, 136, 137). No entanto, o crescimento do cristal durante o processo de CVD inevitavelmente leva à formação de limites de grão onde dois grãos encontram-se, resultando em uma estrutura policristalina. Na morfologia policristalina, a amostra é formada por grãos com diferentes orientações que são conectados através de contornos de grãos, onde esses contornos de grãos consistem em diferentes tipos de defeitos topológicos. Conseqüentemente, esses defeitos topológicos causam o espalhamento de fônons ao longo dos contornos dos grãos, resultando em menor condutividade térmica em comparação com a estrutura original. Portanto, é essencial explorar as propriedades térmicas do siliceno e investigar os efeitos do contorno dos grãos para futuras aplicações.

No presente trabalho, investigamos as propriedades térmicas do siliceno policristalino via simulações com dinâmica molecular [*molecular dynamics*(MD)] para fornecer informações detalhadas sobre a influência dos tamanhos dos grãos sobre as propriedades térmicas e vibracionais. Calculamos a condutividade térmica em diferentes temperaturas, assim como determinamos as curvas de dispersão dos fônons e a densidade vibracional dos estados. A condutividade térmica foi calculada aplicando o método direto, os resultados mostram que para estruturas relaxadas livres de defeitos o siliceno tem uma condutividade térmica de 9,47 W / mK, e com um caminho livre médio de fônons efetivo de 11,54 nm, à temperatura ambiente.

6.2 Método

A condutividade térmica refere-se a uma propriedade intrínseca de um material conduzir o calor, essa relaciona uma corrente de calor com um gradiente de temperatura

através da lei de Fourier (41):

$$J_\mu = - \sum_\nu \kappa_{\mu\nu} \frac{\partial T}{\partial x_\nu}, \quad (6.1)$$

onde J_μ é uma componente da corrente térmica, $\kappa_{\mu\nu}$ é um elemento do tensor da condutividade térmica e $\partial T/\partial x_\nu$ é o gradiente de temperatura. Experimentalmente, a condutividade térmica é obtida pela aplicação de uma corrente de calor que resulta em um gradiente de temperatura. Em dinâmica molecular, os dois métodos frequentemente utilizados para calcular κ são o método direto (138, 139) e o método Green-Kubo (140, 141). O método direto é um método fora do equilíbrio termodinâmico [*nonequilibrium molecular dynamics* (NEMD)], sendo análogo a situação experimental, o qual impõe um gradiente de temperatura à célula de simulação. Em contraste, o método Green-Kubo é um método no equilíbrio termodinâmico [*equilibrium molecular dynamics* (EMD)] que usa as flutuações da corrente térmica para determinar κ via teorema dissipação-flutuação.

Para verificar a precisão das escolhas dos parâmetros do potencial Stillinger-Weber, calculamos a relação de dispersão dos fônons do siliceno pela diagonalização da matriz dinâmica com o software General Utility Lattice Program (GULP) (142, 46). A dispersão foi calculada ao longo dos pontos de alta simetria da zona de Brillouin $\Gamma - K - M - \Gamma$, com uma malha de $50 \times 50 \times 1$ pontos na primeira zona de Brillouin, para uma célula unitária hexagonal com dois átomos não equivalentes, como mostra a Fig. 26. O siliceno possui 6 ramos, sendo 3 ramos acústicos e 3 ramos óticos: longitudinal acústico (LA), transversal acústico (TA), flexural acústico (ZA), longitudinal ótico (LO), transversal ótico (TO) e flexural ótico (ZO). No ponto Γ , os três ramos correspondem aos modos acústicos. Os modos LA e TA apresentam uma dispersão linear; o modo ZA, uma dispersão quadrática. A ausência de modos com frequências negativas indica que a estrutura cristalina do siliceno foi estabilizada e que a escolha dos parâmetros do potencial SW descrevem bem as ligações atômicas, a uma temperatura de 0 K. De acordo com Zhang *et al.* (97), dois métodos foram aplicados para obter o melhor ajuste das curvas da relação de dispersão dos fônons. No primeiro método, os parâmetros são escolhidos de modo a reproduzir todos ramos, enquanto no segundo método os parâmetros descrevem melhor os modos acústicos. Aqui, usamos os parâmetros do primeiro método para computar a condutividade térmica.

Inicialmente modelamos os sistemas puros, ou seja, sem defeitos. No primeiro estágio, relaxamos o sistema a uma temperatura T por 500 ps acoplando um termostato de Nosé-Hoover (143, 144), que corresponde a uma pressão zero. Em seguida, termalizamos a estrutura a mesma temperatura T por mais 500 ps no ensemble NVT (partículas, volume e temperatura constante). Depois disso, continuamos a relaxar o sistema no ensemble NVE (partícula, volume e energia constante) por mais 500 ps. A condutividade térmica do siliceno foi calculada via método NEMD. Com esse propósito o termostato foi removido e as células de simulações foram divididas em várias fatias ao longo da direção do transporte de calor. Fixamos os átomos nas bordas, para não ocorrer o deslocamento do centro de

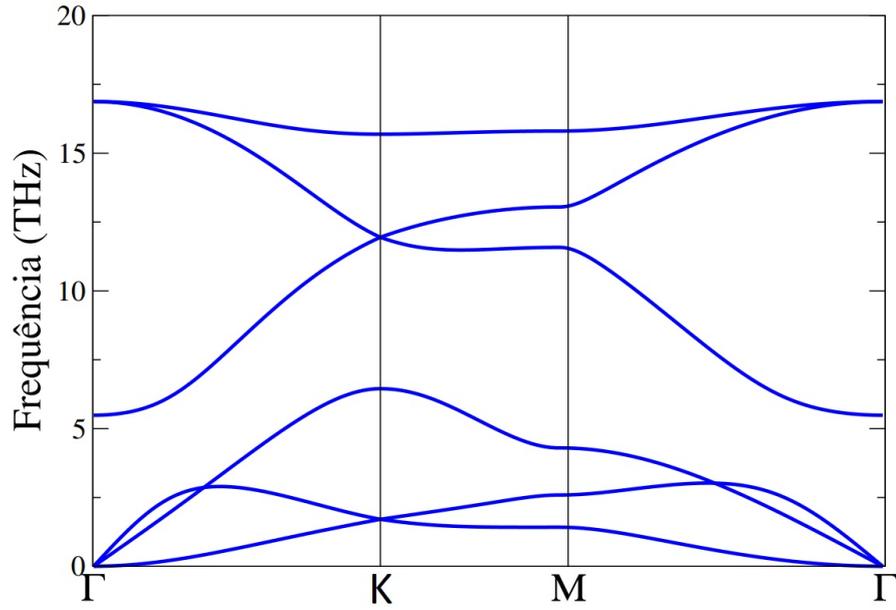


Figura 26 – Relação de dispersão de fônons para o siliceno ao longo das direções de alta simetrias na zona de Brillouin. A ausência de frequências negativas indica a estabilidade da estrutura com os parâmetros escolhidos para o potencial.

massa devido o deslocamento dos átomos na direção do corrente de térmica (138). A primeira e a última fatias foram definidas como as fontes de calor fria e quente, no qual acoplamos termostatos independentes com diferentes temperaturas, com menos 50 K e mais 50 K da temperatura do sistema, respectivamente. A temperatura de cada fatia foi determinada a partir do teorema da equipartição:

$$T_i = \frac{2}{3N_i k_B} \sum_j \frac{p_j^2}{2m_j}, \quad (6.2)$$

onde T_i é a temperatura da fatia i , N_i o número de átomos na fatia, k_B a constante de Boltzmann, m_j e p_j são a massa e o momento do átomo j , respectivamente. A cada passo de simulação uma quantidade de energia cinética é removida da fonte fria pelo termostato e equivalentemente uma quantidade de energia cinética é adicionada a fonte quente, no qual a troca de energia entre os termostatos e o sistema se mantém nula e a temperatura é estabelecida. É bem conhecido que no método NEMD a condutividade térmica é calculada no regime de resposta linear, de modo que o gradiente de temperatura é suficientemente pequeno e a corrente de calor alcança um estado estacionário ao longo da direção desejada. Para satisfazer essas condições as simulações foram realizadas entre 0,5 - 10 ns, dependendo do tamanho do sistema. Após alcançar a corrente estacionária as simulações foram realizadas por mais 2,0 ns para calcular os fluxos médios de calor e as médias do gradiente de temperatura.

Na Fig. 27(a), exibimos a energia removida da fonte fria e a energia adicionada a fonte quente como função do tempo. As energias apresentam uma dependência linear com

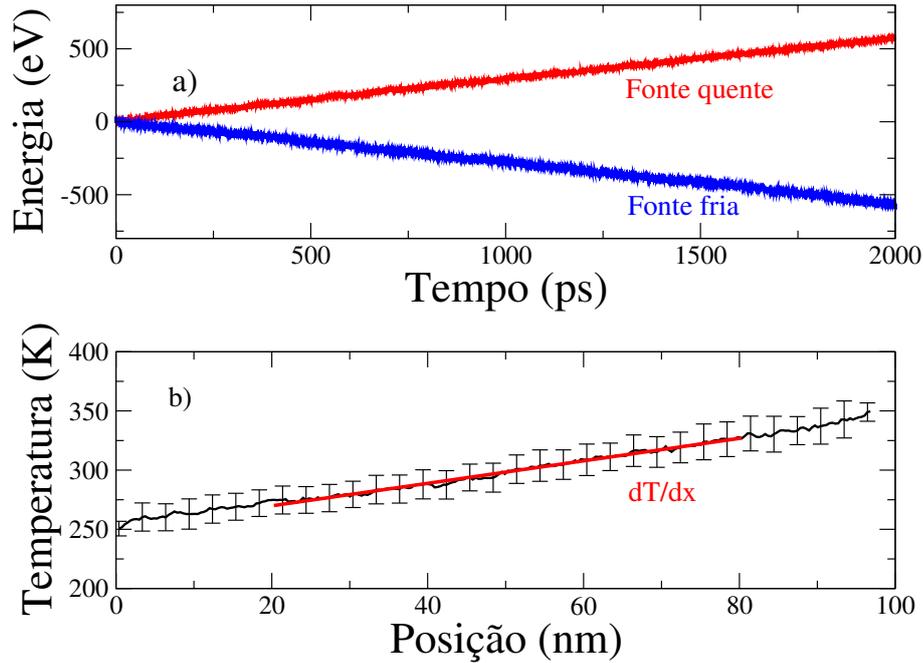


Figura 27 – a) Energia removida a fonte fria e a energia adicionada a fonte quente como função do tempo. b) Perfil do gradiente de temperatura do siliceno com dimensões 260x20x1 u.c a uma temperatura média de 300 K. O ajuste linear (reta em vermelho) excluí as fatias em torno da região das fontes fria e quente, e assim, obtemos o valor absoluto do gradiente de temperatura dT/dx .

o tempo, de modo que a quantidade de energia líquida trocada entre as fontes mantém-se nula, e assim, a energia total é conservada. A corrente de calor ao longo da direção do transporte é dada por

$$J_L = \frac{dE/dt}{A}, \quad (6.3)$$

onde A é seção transversal da área da amostra dada por sua largura multiplicada pela espessura. Para o siliceno usamos uma espessura de 0,42 nm baseado no diâmetro do átomo de silício (145). Na Fig. 27 (b), mostramos a média temporal da temperatura sobre cada fatia quando o sistema está no estado estacionário. De modo que um gradiente de temperatura é estabelecido ao longo da amostra. Por fim, a condutividade térmica é calculada pela expressão:

$$\kappa_L = \frac{\langle J_L \rangle}{\langle dT/dx \rangle}, \quad (6.4)$$

onde $\langle \rangle$ indica a médio do tempo.

Para modelar os filmes policristalinos de siliceno, um *script* foi desenvolvido utilizando o algoritmo Voronoi (146) para produzir grãos com tamanhos efetivos entre 2 e 32 nm. Neste trabalho o tamanho efetivo dos grãos foram definido como o tamanho médio de todos os grãos no filme. Nesse *script*, algumas sementes (número de sementes iguais aos números de grão) foram distribuídas uniformemente em locais aleatórios, sendo a posição de cada semente definida como os centros dos respectivos grãos. Para cada grão

foi atribuído uma direção aleatória que define a orientação do cristal. Os crescimentos dos grãos foram simulados usando a seguinte abordagem: um grão aleatório foi selecionado e o crescimento foi aplicado. O cristal é crescido em uma área circular que toma todo o grão, em seguida, os átomos que estão fora da região do grão foram removidos, esse processo repete-se para todos os outros. Para finalizar o crescimento da estrutura policristalina, as distâncias entre os átomos localizados na região de fronteira entre os grãos foram calculadas e se uma delas fosse menor que 0,1 nm um dos átomos da ligação era removido do sistema.

Nesse estágio, as posições dos átomos foram criadas, contudo essa ainda não é a configuração atômica do sistema relaxado. Para reorganizar os átomos nos limites dos grãos e obter as estruturas estáveis, realizamos simulações com dinâmica molecular (147, 148, 149, 150). Devido o raio de corte do potencial Stillinger-Weber ser bem limitado, ele não pode ser usado diretamente para relaxar a estrutura devido aos átomos que estão nos contornos dos grãos. Assim, usamos o potencial de muitos corpos de carga otimizado [*charge-optimized many body* (COMB)] (151) para modelar as interações entre os átomos durante a relaxação dos contornos. Primeiramente realizamos a minimização da energia a 0 K no ensemble NVE, em seguida termalizamos a temperatura ambiente (300 K) por 10 ps usando um termostato de Nosé-Hoover. A estrutura foi então aquecida até 2000 K em volume constante por 30 ps. As grandes amplitudes de vibrações atômicas permitiram que os átomos reorganizem suas posições de modo a formar os limites dos grãos relaxados. Ainda no ensemble NVT resfriamos a estrutura a 300 K por mais 10 ps. Finalmente, a estrutura foi relaxada e equilibrada a temperatura ambiente e a pressão nula por 30 ps.

Com as estruturas policristalinas relaxadas através do potencial COMB, voltamos a usar o potencial Stillinger-Weber para relaxar as estruturas. Assim, inicialmente relaxamos o sistema a uma temperatura T por 1 ns acoplando um termostato de Nosé-Hoover. Depois mantemos a estrutura por mais 500 ps no ensemble NVE. Em seguida, iniciamos as simulações NEMD seguindo os mesmos passos para a estrutura sem defeitos.

6.3 Resultados e discussão

Iniciamos a discussão dos resultados com o efeito da dependência do comprimento sobre a condutividade térmica. Para investigar essa dependência da condutividade térmica em sistemas puros e isotrópicos, realizamos simulações aumentando o comprimento da amostra e mantendo a largura fixa em 15 nm, como mostra a Fig. 28. A condutividade térmica foi obtida ao longo da direção zigzag, que de acordo com Dong (145) a condutividade térmica no siliceno não apresenta diferença significativa na direção zigzag ou armchir. Para células de simulação com pequenos comprimentos a condutividade térmica aumenta linearmente com o comprimento da amostra e, em seguida, converge para o valor intrínseco do material, o qual é o sinal da transição do regime balístico para o regime difusivo. Esse aumento linear acontece quando o comprimento da amostra não é significativamente maior

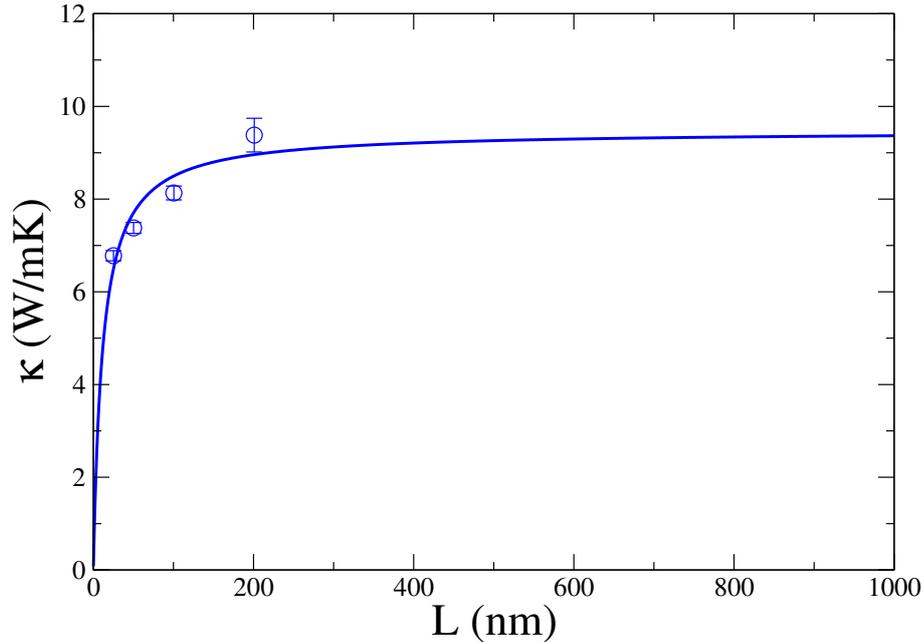


Figura 28 – Condutividade térmica do siliceno puro como função do comprimento da amostra, a temperatura ambiente. A linha sólida é melhor ajuste da Eq. (6.5).

que o livre caminho médio dos fônons [*mean free path* (MPF)], devido ao espalhamento que ocorre entre os reservatórios de calor quente e frio. Uma fórmula comumente utilizada para determinar os valores da condutividade térmica para um sistema infinito (κ_∞) e o valor do MPF (λ) é dado por:

$$\frac{1}{\kappa_L} = \frac{1}{\kappa_\infty} \left(1 + \frac{\lambda}{L} \right). \quad (6.5)$$

A parti desta equação, quando $L = \lambda$ leva a $\kappa_L = \kappa_\infty/2$, no qual é o valor efetivo do MPF que corresponde ao sistema com um comprimento com 50 % da condutividade térmica intrínseca (152, 153, 154). Portanto, podemos obter os valores da κ no regime difusivo e do MPF efetivo pelo melhor ajuste da Eq. (6.5).

Nossos resultados mostram que a condutividade térmica do siliceno puro é de 9,47 W/mK à temperatura ambiente, em acordo com resultados DFT (155). Esse resultado confirma que a condutividade térmica é extremamente baixa, sendo uma ordem de magnitude menor do que o silício a mesma temperatura (156, 157, 158). O valor estimado do MPF efetivo no siliceno foi de 11,54 nm, também sendo uma ordem de magnitude menor comparado ao silício, uma vez que para o silício o valor conhecido é aproximadamente 300 nm, ambos a 300 K. Esses valores fazem do siliceno um promissor candidato para ser um material termoelétrico.

A modelagem de estruturas policristalinas de siliceno foi usada para estudar o efeito do tamanho efetivo dos grãos sobre a condutividade térmica. Na Fig. 29, dois instantâneos das estruturas policristalinas com grãos com tamanhos efetivos de 4 e 16

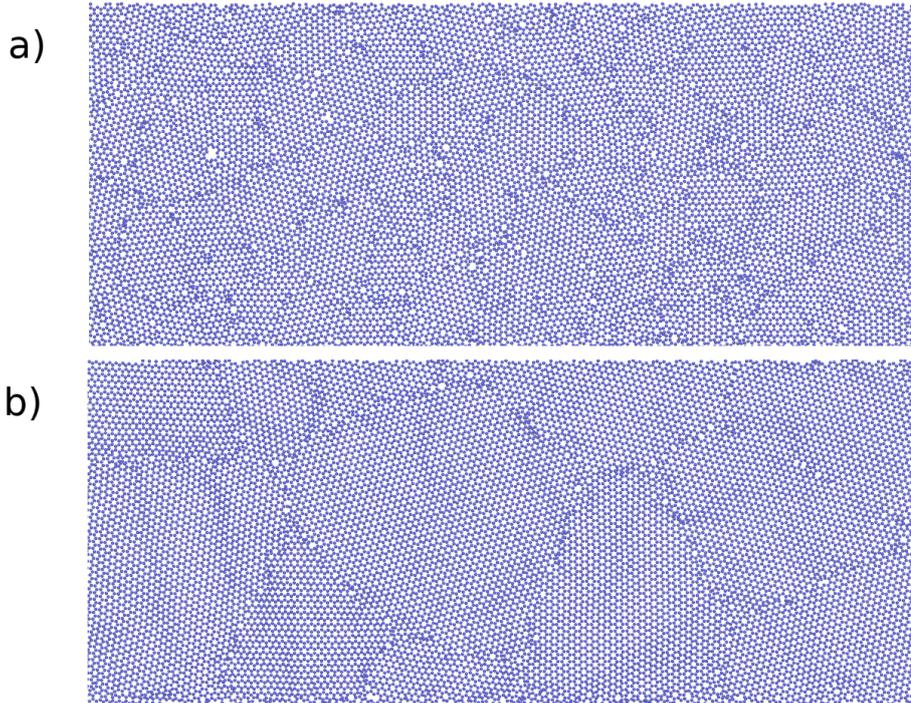


Figura 29 – Modelos atômicos dos filmes policristalinos de siliceno relaxados a temperatura ambiente e a pressão nula usando o potencial Stillinger-Weber. Os grãos possuem tamanhos médios de: a) 4 nm e b) 16 nm. As figuras foram feitas através do programa VMD (5).

nm, respectivamente, obtidos em nossas simulações com o potencial SW à temperatura ambiente. Desenvolvemos estruturas policristalinas relativamente grande com 50.000 – 70.000 átomos com 30 – 1.200 grãos. Como pode ser visto, as bordas dos grãos e as junções entre os grãos foram formadas. Os limites dos grão formados consistem principalmente em diferentes tipos de defeitos: anéis em formas quadradas, pentágonos, heptágono e octógono, além de pontos de vacâncias ao longo das junções entre os grãos. Na tabela 3, encontra-se os valores previsto para a condutividade térmica em função do tamanho efetivo dos grãos. Lembramos que na modelagem de amostras policristalinas os sítios de nucleação distribuíram-se uniformemente, originando amostras com distribuições uniforme de grãos. Além disso, incluímos um mínimo de 30 grãos em cada amostra a fim de termos um elemento de volume representativo para cada amostra policristalina. Os resultados revelam que com o aumento dos tamanhos efetivos dos grãos a condutividade térmica também aumenta até convergir ao valor da condutividade térmica intrínseca do siliceno puro, isso ocorre principalmente devido à diminuição da concentração de defeitos ao longo dos limites dos grãos.

Para quantificar a contribuição de cada fator sobre condutividade térmica do siliceno, calculamos a condutividade de amostras com diferentes tamanhos efetivos de grãos em uma faixa de temperaturas de 300 K a 500 K. Na Fig. 30, apresentamos a condutividade térmica em função da temperatura de simulação para filmes cristalinos

Tabela 3 – Tamanho efetivo dos grãos e condutividade térmica.

G (nm)	κ (W/mK)
2	2,42
4	3,53
8	4,69
16	7,13
32	10,01

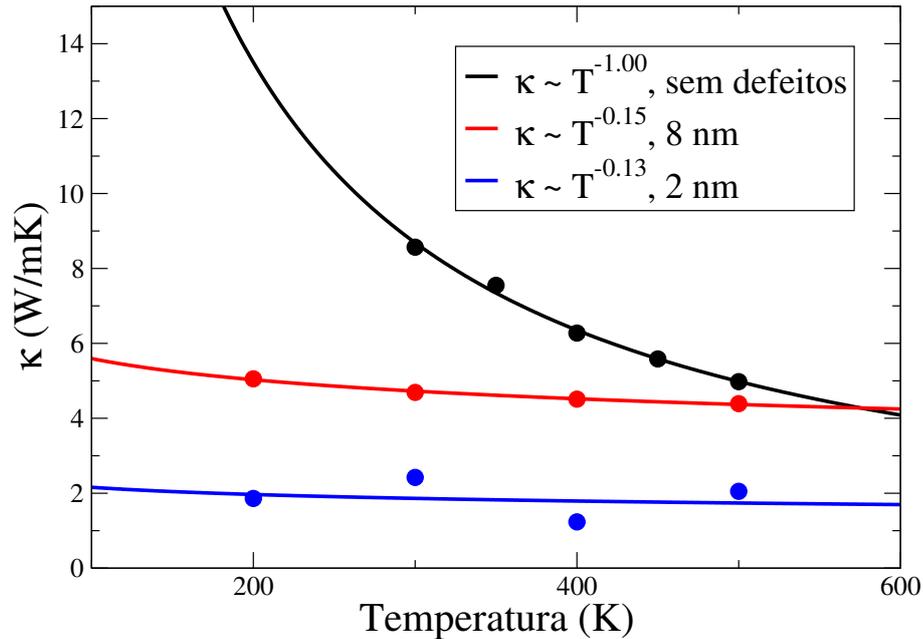


Figura 30 – Condutividade térmica em função da temperatura para amostras de siliceno com comprimento fixos em 200 nm. O desvio da dependência inversa da temperatura indica uma diminuição no espalhamento fônon-fônon.

de siliceno puro e policristalinos com grãos de tamanhos efetivo de 2 nm e 8 nm. Neste intervalo de temperatura, as condutividades térmicas do siliceno puro foram obtidas para amostras com comprimentos de 200 nm, apresentando um comportamento inversamente proporcional à temperatura, como esperado para estruturas na ausência de defeitos e impurezas, isso implica que a maior contribuição para a resistência térmica é devida ao espalhamento fônon-fonôn (159). Contudo, para amostras policristalinas com grãos com tamanhos efetivos de 2 nm e 8 nm, a condutividade térmica diminui muito lentamente com o aumento da temperatura, indicando que a maior contribuição para a resistência térmica é devido ao espalhamento fônon-defeito, que essa dependência da condutividade térmica com a temperatura são proporcionais a $T^{-0,13}$ e $T^{-0,15}$, respectivamente. Então, pelas nossas simulações não há para estruturas policristalinas a dependência da temperatura sobre a condutividade térmica e que a redução de κ comparado ao siliceno puro é devido ao aumento dos defeitos ao longo das amostras.

Para examinar relativamente o mecanismo responsável pela alteração da condu-

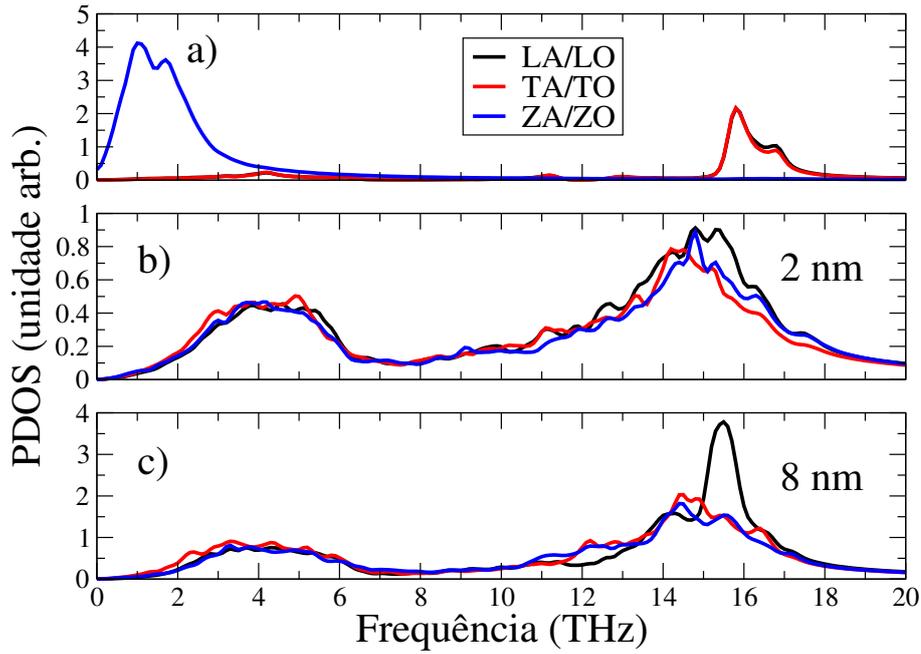


Figura 31 – Densidade de estados dos fônons para os átomos de silício em folhas de siliceno pura e policristalinas, à temperatura ambiente. PDOS: a) siliceno puro e amostras policristalinas com grãos com tamanho b) 2 nm e c) 8 nm.

tividade térmica nas amostras policristalinas de siliceno analisamos os efeitos da polycristalinidade sobre a densidade de estado dos fônons [*phonon density of states* (PDOS)] nos átomos de silício. O PDOS foi calculado via transformada de Fourier da função de autocorrelação da velocidade dos átomos de silício:

$$PDOS(\omega) = \int \langle v(t)v(0) \rangle e^{-i\omega t} dt, \quad (6.6)$$

onde ω é a frequência e v é a velocidade do átomo de silício. Na Fig. 31, notamos que os PDOS dos átomos de silício são semelhantes e os picos ocorrem perto das mesmas. Para o siliceno puro, o modo acústico flexural (ZA) é que mais contribui para a condutividade térmica. Os PDOS revelam que o amortecimento dos fônons de alta frequência ao longo das amostras policristalinas são baixos, o que é uma evidência de que os portadores de calor dominantes no siliceno são devidos aos modos ZA de baixa frequência.

6.4 Conclusão

No presente estudo, realizamos simulações com MD atomísticas extensas para investigar a condutividade térmica e suas propriedades vibracionais. As simulações com MD foram baseadas em parâmetros do potencial SW para siliceno. A dispersão de fônons do siliceno não apresentou instabilidades com o potencial empírico escolhido. À temperatura ambiente, nossas simulações com NEMD avaliaram uma condutividade térmica intrínseca de 9,47 W/mK e um caminho livre médio de fônons efetivo de 11,54 nm para siliceno puro, ambos extremamente menores que os respectivos valores para grafeno ou silício

puro. Os resultados mostraram uma tendência de redução sobre a condutividade térmica com a diminuição do tamanho efetivo dos grãos, como também através do aumento da temperatura. Mostramos que o transporte de calor no siliceno puro a maior contribuição deve-se aos modos ZA/ZO, por outro lado, para o siliceno policristalino ocorre uma redução da contribuição dos modos ZA/ZO sobre a condutividade térmica devido ao aumento dos defeitos ao longo das amostras.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Portanto, neste trabalho investigamos as propriedades elétricas e térmicas em estruturas bidimensionais. Para entendermos como ocorre o transporte elétrico em sistemas mesoscópicos abordamos alguns conceitos básicos: como determinar o número de canais em diferentes cenários, com ou sem campo magnético; qual é o valor da resistência mínima (chamada de resistência de contato) produzida por um condutor menor que livre caminho médio dos elétrons; o valor da corrente para condutores com comprimento maiores que o livre caminho médio e também para dispositivos multiterminais; a matriz de espalhamento, conceito essencial na teoria, uma vez que a partir dela determinamos as probabilidades de transmissão; as regras de soma; relações de reciprocidade; combinações de matrizes de espalhamento; a função de Green, o qual é uma ferramenta matemática comumente utilizada em problemas mais complexos; por último, o modelo da ligação forte, necessário para modelar os sistemas via métodos computacionais. Já para o transporte térmico, descrevermos ela a partir da segunda lei de Newton, ou seja, descrevermos as interações dos átomos por meio de campos de forças. Assim, estudamos as ideias essenciais da dinâmica molecular: como descrever os potenciais de interação atômicos; como o potencial Stillinger-Weber foi definido; o uso do algorítmico velocidade-Verlet. Além de dinâmica molecular, também usamos o método de dinâmica de rede que através das vibrações da rede algumas propriedades térmicas podem ser determinadas, o qual demonstramos como obter as relações de dispersão para cadeias monoatômicas e diatômicas.

Após a teoria, mostramos como utilizar o Kwant, o LAMMPS e o GULP para modelar os sistemas físicos e determinar as quantidades físicas desejadas, todos de código aberto. Vimos que o Kwant é código que utiliza o método da ligação forte para obter a matriz de espalhamento, e sua implementação para muitos sistemas é tratada de maneira simples e intuitiva. Por outro lado, o LAMMPS é um código que aplica dinâmica molecular e o GULP dinâmica de rede.

O primeiro resultado que apresentamos estão relacionadas as propriedades elétricas do grafeno, que inspirados nas propriedades caóticas da RMT estudamos o grafeno nos três aspectos fundamentais da física contemporânea: teoria, experiência e simulação. Assim, três modelos foram usados para medir os valores da condutância em diferentes cenários; relacionamos na Eq. (5.8) o comprimento de correlação com a densidade de picos; e também, verificamos os resultados com dados experimentais da literatura. Em seguida, investigamos as propriedades térmica do silicene cristalino e policristalino, determinado a condutividade térmica em função do comprimento, da temperatura e dos tamanhos efetivos dos grãos, a relação de dispersão e o PDOS.

Como perspectivas futuras para este trabalho para as propriedades elétricas:

- Calcular o ruído disparo e o emaranhamento;
- estudar o efeito Spin Hall para sistemas multiterminais, e assim, o ângulo de spin e outras quantidades;
- investigar problemas que envolva a evolução temporal ou aplicação de pulsos;
- pesquisar os efeitos em pontos quânticos.

Para as propriedades térmicas:

- estudar a adsorção de moléculas, como O_2 e CO ;
- utilizar outros métodos;
- examinar efeitos de segunda ordem;
- estudar outros materiais bidimensionais.

REFERÊNCIAS

- 1 GROTH, C. W. *et al.* Kwant: a software package for quantum transport. **New Journal of Physics**, v. 16, 2014.
- 2 LINDSAY, L.; BROIDO, D. A. Optimized tersoff and brenner empirical potential parameters for lattice dynamics and phonon thermal transport in carbon nanotubes and graphene. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 205441, 2010.
- 3 OJEDA-ARISTIZABAL, C. *et al.* Conductance fluctuations and field asymmetry of rectification in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 104, 2010.
- 4 LUNDEBERG, M. B.; YANG, J. R. R.; FOLK, J. A. Defect-mediated spin relaxation and dephasing in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 110, 2013.
- 5 HUMPHREY, W.; DALKE, A.; SCHULTEN, K. Vmd: Visual molecular dynamics. **J. Mol. Graphics**, v. 14, 1996.
- 6 YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física IV - ótica e física moderna**. [S.l.: s.n.]: Pearson, 2016.
- 7 SAKURAI, J. J. **Modern quantum mechanics, revised edition**. [S.l.: s.n.]: Addison-Wesley, 1994.
- 8 NOVOSELOV, K. S. *et al.* Two-dimensional gas of massless dirac fermions in graphene. **Nature**, v. 438, 2005.
- 9 ZHANG, Y. *et al.* Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. **Nature**, v. 438, 2005.
- 10 SANTANA, F. A. F. *et al.* Spin hall angle fluctuations in a device with disorder. **Phys. Rev. B**, v. 102, 2020.
- 11 LEE, S. *et al.* Synthetic rashba spin-orbit system using a silicon metal-oxide semiconductor. **Nature Materials**, v. 20, 2021.
- 12 DATTA, S. How we proposed the spin transistor. **Nature Electronics**, v. 1, 2018.
- 13 JANSEN, R. Silicon spintronics. **Nature Materials**, v. 11, 2012.
- 14 PARK, Y. H. *et al.* Complementary spin transistor using a quantum well channel. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.
- 15 MARROWS, C. H. Silicon goes heavyweight. **Nature Materials**, v. 20, 2021.
- 16 NAKAYAMA, H. *et al.* Molecular engineering of rashba spin-charge converter. **Science Advances**, v. 4, n. 3, 2018.
- 17 ZHANG, H. *et al.* Ballistic superconductivity in semiconductor nanowires. **Nature Communications**, v. 8, 2017.
- 18 BARBOSA, A. L. R.; LUCENA, I. R. A. C.; RAMOS, J. G. G. S. Noise in mesoscopic systems. **Brazilian Journal of Physics**, v. 51, 2021.

- 19 BARBOSA, A. L. R.; RAMOS, J. G. G. S.; FERREIRA, A. Effect of proximity-induced spin-orbit coupling in graphene mesoscopic billiards. **Phys. Rev. B**, v. 103, 2021.
- 20 ZHANG, Q.; CHAN, K. S.; LI, J. Spin-transfer torque generated in graphene based topological insulator heterostructures. **Scientific Reports**, v. 8, 2018.
- 21 RAMOS, J. G. G. S. *et al.* Mesoscopic fluctuations: Nuclei, quantum dots, and beyond. **Brazilian Journal of Physics**, v. 51, 2021.
- 22 SCURI, G. *et al.* Electrically tunable valley dynamics in twisted wse_2/wse_2 bilayers. **Phys. Rev. Lett.**, v. 124, 2020.
- 23 HUANG, B. *et al.* Layer-dependent ferromagnetism in a van der waals crystal down to the monolayer limit. , v. 546, 2017.
- 24 GONG, C. *et al.* Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der waals crystals. **Nature**, v. 546, 2017.
- 25 CAO, Y. *et al.* Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, v. 556, 2018.
- 26 CAO, Y. *et al.* Unconventional superconductivity in magic-angle graphene superlattices. **Nature**, v. 556, 2018.
- 27 DATTA, S. Electronic transport in mesoscopic system. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 1995.
- 28 NAZAROV, Y. V.; BLANTER, Y. M. Quantum transport in nanoscience. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 2009.
- 29 AKKERMANS, E.; MONTAMBAUX, G. Mesoscopic physics of electrons and photons. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 2007.
- 30 SZAFER, A.; STONE, A. D. Theory of quantum conduction through a constriction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 62, 1989.
- 31 HAILE, J. M. Molecular dynamics simulation - elementary methods. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 1992.
- 32 RAPAPORT, D. C. The art of molecular dynamics simulation. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 2004.
- 33 GRIEBEL, M.; KNAPEK, S.; ZUMBUSCH, G. Numerical simulation in molecular dynamics. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 2007.
- 34 SÁ, L. G. C. S. **Propriedades térmicas e mecânicas do NHG sobre tração**. 2017. Dissertação (Mestrado) — UFRN, 2017.
- 35 STILLINGER, F. H.; WEBER, T. A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. **Phys. Rev. B**, v. 31, 1985.
- 36 SWOPE, W. C. *et al.* A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 76, 1982.

-
- 37 DOVE, M. T. Introduction to lattice dynamics. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 1993.
- 38 KITTEL, C. Introdução à física do estado sólido. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 2013.
- 39 OLIVEIRA, S. I.; JESUS, V. L. B. Introdução à física do estado sólido. *In: _____*. [*S.l.: s.n.*], 2011.
- 40 PLIMPTON, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. **J. Comput. Phys.**, v. 117, 1995.
- 41 SCHELLING, P. K.; PHILLPOT, S. R.; KEBLINSKI, P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity. **Phys. Rev. B**, v. 65.
- 42 BOONE, P.; BABAEI, H.; WILMER, C. E. Heat flux for many-body interactions: Corrections to lammps. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 15, 2019.
- 43 SURBLYS, D. *et al.* Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions. **Phys. Rev. E**, v. 99, 2019.
- 44 TERSOFF, J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 5566–5568, 1989.
- 45 CHE, J. *et al.* Thermal conductivity of diamond and related materials from molecular dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 16, 2000.
- 46 GALE, J. D.; ROHL, A. L. The general utility lattice program (gulp). **Molecular Simulation**, v. 29, 2003.
- 47 BEENAKKER, C. W. J. Random-matrix theory of quantum transport. **Rev. Mod. Phys.**, v. 69, 1997.
- 48 EVERS, F.; MIRLIN, A. D. Anderson transitions. **Rev. Mod. Phys.**, v. 80, 2008.
- 49 LAI, Y.-C. *et al.* Relativistic quantum chaos - an emergent interdisciplinary field. **Chaos**, v. 28, 2018.
- 50 HUANGA, L. *et al.* Relativistic quantum chaos. **Physics Reports**, v. 753, 2018.
- 51 HUANG, L.; LAI, Y.-C. Perspectives on relativistic quantum chaos. **Communications in Theoretical Physics**, v. 72, 2020.
- 52 JAIN, S. R.; SAMAJDAR, R. Nodal portraits of quantum billiards: Domains, lines, and statistics. **Rev. Mod. Phys.**, v. 89, 2017.
- 53 LIU, B.; AKIS, R.; FERRY, D. K. Conductance fluctuations in semiconductor nanostructures. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 25, 2013.
- 54 BEREZOVSKY, J. *et al.* Imaging coherent transport in graphene (part i): mapping universal conductance fluctuations. **Nanotechnology**, v. 21, 2010.
- 55 LEE, P. A.; STONE, A. D.; FUKUYAMA, H. Universal conductance fluctuations in metals: Effects of finite temperature, interactions, and magnetic field. **Phys. Rev. B**, v. 35, 1987.
- 56 AMIN, K. R. *et al.* Exotic multifractal conductance fluctuations in graphene. **Communications Physics**, v. 1, 2018.

- 57 ROTTER, S.; GIGAN, S. Light fields in complex media: Mesoscopic scattering meets wave control. **Rev. Mod. Phys.**, v. 89, 2017.
- 58 JACQUOD, P. *et al.* Onsager relations in coupled electric, thermoelectric, and spin transport: The tenfold way. **Phys. Rev. B**, v. 86, 2012.
- 59 CHOE, D.-H.; CHANG, K. J. Universal conductance fluctuation in two-dimensional topological insulators. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.
- 60 ASLANI, Z. *et al.* Conductance fluctuations of monolayer gSnH_2 in the topological phase using a low-energy effective tight-binding hamiltonian. **Phys. Rev. B**, v. 99, 2019.
- 61 ZHANG, S. *et al.* $\sqrt{2}$ step of conductance fluctuations due to the broken time-reversal symmetry in bulk-insulating bisbte₂ devices. **Appl. Phys. Lett.**, v. 112, 2018.
- 62 KIM, M. *et al.* Nanomechanical characterization of quantum interference in a topological insulator nanowire. **Nature Communications**, v. 10, 2019.
- 63 DIETZ, B.; RICHTER, A.; SAMAJDAR, R. Cross-section fluctuations in open microwave billiards and quantum graphs: The counting-of-maxima method revisited. **Phys. Rev. E**, v. 92, 2015.
- 64 RAMOS, J. G. G. S. *et al.* Conductance peaks in open quantum dots. **Phys. Rev. Lett.**, v. 107, 2011.
- 65 BARBOSA, A. L. R.; HUSSEIN, M. S.; RAMOS, J. G. G. S. Anticorrelation for conductance fluctuations in chaotic quantum dots. **Phys. Rev. E**, v. 88, 2013.
- 66 RAMOS, J. G. G. S. *et al.* Correlation functions and correlation widths in quantum-chaotic scattering for mesoscopic systems and nuclei. **Phys. Rev. E**, v. 93, 2016.
- 67 BAZEIA, D. *et al.* A novel procedure for the identification of chaos in complex biological systems. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.
- 68 NETO, A. H. C. *et al.* The electronic properties of graphene. **Rev. Mod. Phys.**, v. 81, 2009.
- 69 MUCCILOLO, E. R.; LEWENKOPF, C. H. Disorder and electronic transport in graphene. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 22, 2010.
- 70 TERASAWA, D. *et al.* Relationship between conductance fluctuation and weak localization in graphene. **Phys. Rev. B**, v. 95, 2017.
- 71 LEWENKOPF, C. H.; MUCCILOLO, E. R.; NETO, A. H. C. Numerical studies of conductivity and fano factor in disordered graphene. **Phys. Rev. B**, v. 77, 2008.
- 72 MENDES, J. B. S. *et al.* Direct detection of induced magnetic moment and efficient spin-to-charge conversion in graphene/ferromagnetic structures. **Phys. Rev. B**, v. 99, 2019.
- 73 YU, P. *et al.* Gaussian orthogonal ensemble statistics in graphene billiards with the shape of classically integrable billiards. **Phys. Rev. E**, v. 94, 2016.

-
- 74 RAMOS, J. G. G. S.; VASCONCELOS, T. C.; BARBOSA, A. L. R. Spin-to-charge conversion in 2d electron gas and single-layer graphene devices. **Journal of Applied Physics**, v. 123, 2018.
- 75 VASCONCELOS, T. C.; RAMOS, J. G. G. S.; BARBOSA, A. L. R. Universal spin hall conductance fluctuations in chaotic dirac quantum dots. **Phys. Rev. B**, v. 93, 2016.
- 76 QIAO, Z. *et al.* Universal quantized spin-hall conductance fluctuation in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 101, 2008.
- 77 BARROS, M. S. M. *et al.* Open chaotic dirac billiards: Weak (anti)localization, conductance fluctuations, and decoherence. **Phys. Rev. B**, v. 88, 2013.
- 78 RAMOS, J. G. G. S. *et al.* Fluctuation phenomena in chaotic dirac quantum dots: Artificial atoms on graphene flakes. **Phys. Rev. B**, v. 93, 2016.
- 79 YING, L.; LAI, Y.-C. Enhancement of spin polarization by chaos in graphene quantum dot systems. **Phys. Rev. B**, v. 93, 2016.
- 80 HAGYMÁSI, I. *et al.* Interaction effects in a chaotic graphene quantum billiard. **Phys. Rev. B**, v. 95, 2017.
- 81 HASAN, M. Z.; KANE, C. L. Colloquium: Topological insulators. **Rev. Mod. Phys.**, v. 82, 2010.
- 82 HSU, H.-C. *et al.* Conductance fluctuations in disordered 2d topological insulator wires: From quantum spin-hall to ordinary phases. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 87, 2018.
- 83 VERÇOSA, T. *et al.* Conductance peak density in nanowires. **Phys. Rev. B**, v. 98, 2018.
- 84 KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin hall effect in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, 2005.
- 85 KANE, C. L.; MELE, E. z_2 topological order and the quantum spin hall effect. **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, 2005.
- 86 CHOE, D. H.; BANG, J.; CHANG, K. J. Electronic structure and transport properties of hydrogenated graphene and graphene nanoribbons. **New Journal of Physics**, v. 12, 2010.
- 87 MCCANN, E.; FAL'KO, V. I. $z \rightarrow -z$ symmetry of spin-orbit coupling and weak localization in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, 1012.
- 88 HALDANE, F. D. M. Model for a quantum hall effect without landau levels: Condensed-matter realization of the "parity anomaly". **Phys. Rev. Lett.**, v. 61, 1988.
- 89 CHUANG, C. *et al.* Mesoscopic conductance fluctuations in multi-layer graphene. **Appl. Phys. Lett.**, v. 103, 2013.
- 90 TERASAWAA, D. *et al.* Temperature dependence of universal conductance fluctuation due to development of weak localization in graphene. **Solid State Communication**, v. 267, 2017.

- 91 BOHRA, G. *et al.* Robust mesoscopic fluctuations in disordered graphene. **Appl. Phys. Lett.**, v. 101, 2012.
- 92 HONG, X. *et al.* Evidence for spin-flip scattering and local moments in dilute fluorinated graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, 2012.
- 93 DOH, Y.-J. *et al.* Quantum interference effects in inas semiconductor nanowires. **J. Korean Phy. Soc.**, v. 54, 2009.
- 94 MIAO, F. *et al.* Phase-coherent transport in graphene quantum billiards. **Science**, v. 317, 2007.
- 95 MOROZOV, S. V. *et al.* Strong suppression of weak localization in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, 2006.
- 96 KECHEDZHI, K. *et al.* Quantum transport thermometry for electrons in graphene. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, 2009.
- 97 ZHANG, X. *et al.* Thermal conductivity of silicene calculated using an optimized stillinger-weber potential. **Phys. Rev. B**, v. 89, 2014.
- 98 SWOPE, W. C.; ANDERSEN, H. C. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 76, 1982.
- 99 NOVOSELOV, K. S. *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, 2004.
- 100 GEIM, A. K.; NOSOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Material**, v. 6, 2007.
- 101 SONG, L. *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. **Nano Lett.**, v. 10, 2010.
- 102 DAS, S.; DEMARTEAU, M.; ROELOFS, A. Ambipolar phosphorene field effect transistor. **ACS Nano**, v. 8, 2014.
- 103 ZHU, F. feng *et al.* Epitaxial growth of two-dimensional stanine. **Nature Mater**, v. 14, 2015.
- 104 KARA, A. *et al.* A review on silicene - new candidate for electronics. **Surface Science Reports**, v. 67, 2012.
- 105 HOUSSA, M.; DIMOULAS, A.; MOLLE., A. Silicene: a review of recent experimental and theoretical investigations. **J. Phys. Condens. Matter.**, v. 27, 2015.
- 106 HUANG, B.; XIANG, H. J.; WEI., S. Chemical functionalization of silicene: Spontaneous structural transition and exotic electronic properties. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, 2013.
- 107 HU, M.; ZHANG, X.; POULIKAKOS., D. Anomalous thermal response of silicene to uniaxial stretching. **Phys. Rev. B**, v. 87, 2013.
- 108 TAKEDA, K.; SHIRAIISHI, K. Theoretical possibility of stage corrugation in si and ge analogs of graphite. **Phys. Rev. B**, v. 50, 1994.

-
- 109 VOGT, P. *et al.* Silicene: compelling experimental evidence for graphene like two-dimensional silicon. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, 2012.
- 110 MENG, L. *et al.* Buckled silicene formation on ir (111). **Nano Lett.**, v. 13, 2013.
- 111 LALMI, B. *et al.* Epitaxial growth of a silicene sheet. **Appl. Phys. Lett.**, v. 97, 2010.
- 112 FLEURENCE, A. *et al.* Experimental evidence for epitaxial silicene on diboride thin films. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, 2012.
- 113 Le Lay, G. *et al.* Physics and chemistry of silicene nano-ribbons. **Applied Surface Science**, v. 256, 2009.
- 114 CAHANGIROV, S. *et al.* Two- and one-dimensional honeycomb structures of silicon and germanium. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, 2009.
- 115 AUFRAY, B. *et al.* Graphene-like silicon nanoribbons on ag(110): A possible formation of silicene. **Applied Physics Letters**, v. 96, 2010.
- 116 FENG, B. *et al.* Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on ag(111). **Nano Letters**, v. 12, n. 7, 2012.
- 117 LIN, C.-L. *et al.* Structure of silicene grown on ag(111). **Applied Physics Express**, v. 5, n. 4, 2012.
- 118 SAHIN, H. *et al.* Monolayer honeycomb structures of group-iv elements and iii-v binary compounds: First-principles calculations. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 155453, 2009.
- 119 FAGAN, S. B. *et al.* Ab initio calculations for a hypothetical material: Silicon nanotubes. **Phys. Rev. B**, v. 61, 2000.
- 120 RÖTHLISBERGER, U.; ANDREONI, W.; PARRINELLO, M. Structure of nanoscale silicon clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 72, 1994.
- 121 WEI, W.; JACOB, T. Strong many-body effects in silicene-based structures. **Phys. Rev. B**, v. 88, 2013.
- 122 DRUMMOND, N. D.; ZÓLYOMI, V.; FAL'KO, V. I. Electrically tunable band gap in silicene. **Phys. Rev. B**, v. 85, 2012.
- 123 KALONI, T. P.; CHENG, Y. C.; SCHWINGENSCHLÖGL, U. Hole doped dirac states in silicene by biaxial tensile strain. **Journal of Applied Physics**, v. 113, 2013.
- 124 NI, Z. *et al.* Tunable bandgap in silicene and germanene. **Nano Letters**, v. 12, 2012.
- 125 BARATI, M. *et al.* Phononic thermal conductivity in silicene: the role of vacancy defects and boundary scattering. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, 2018.
- 126 ZBERECKI, K. *et al.* Thermoelectric effects in silicene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, v. 88, 2013.
- 127 LEBÈGUE, S.; ERIKSSON, O. Electronic structure of two-dimensional crystals from ab initio theory. **Phys. Rev. B**, v. 79, 2009.

- 128 PEI, Q.-X. *et al.* Tuning the thermal conductivity of silicene with tensile strain and isotopic doping: A molecular dynamics study. **Journal of Applied Physics**, v. 114, 2013.
- 129 BERDIYOROV, G. R.; PEETERS, F. M. Influence of vacancy defects on the thermal stability of silicene: a reactive molecular dynamics study. **RSC Adv.**, v. 4, 2014.
- 130 LI, H. peng; ZHANG, R. qin. Vacancy-defect-induced diminution of thermal conductivity in silicene. **EPL**, v. 99, 2012.
- 131 SAHIN, H. *et al.* Stone-wales defects in silicene: Formation, stability, and reactivity of defect sites. **Phys. Rev. B**, v. 88, 2013.
- 132 KHALKHALI, M.; RAJABPOUR, A.; KHOEINI, F. Thermal transport across grain boundaries in polycrystalline silicene: A multiscale modeling. **Sci. Rep.**, v. 9, 2019.
- 133 GAO, Y. *et al.* Extremely low thermal conductivity of polycrystalline silicene.
- 134 HAHN, K. R.; MELIS, C.; COLOMBO, L. Structural, vibrational, and thermal properties of nanocrystalline graphene in atomistic simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, 2016.
- 135 REINA, A. *et al.* Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. **Nano Letters**, v. 9, 2009.
- 136 KIM, K. K. *et al.* Synthesis of monolayer hexagonal boron nitride on cu foil using chemical vapor deposition. **Nano Letters**, v. 12, 2012.
- 137 TAY, R. Y. *et al.* Growth of large single-crystalline two-dimensional boron nitride hexagons on electropolished copper. **Nano Letters**, v. 14, 2014.
- 138 JUND, P.; JULLIEN, R. Molecular-dynamics calculation of the thermal conductivity of vitreous silica. **Phys. Rev. B**, v. 59, 1999.
- 139 MÜLLER-PLATHE, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity. **J. Chem. Phys.**, v. 106, 1997.
- 140 GREEN, M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. ii. irreversible processes in fluids. **J. Chem. Phys.**, v. 22, 1954.
- 141 KUBO, R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. i. general theory and simple applications to magnetic and conduction problems. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 12, 1957.
- 142 GALE, J. D. Gulp: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 93, 1997.
- 143 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, v. 31, 1985.
- 144 NOSÉ, S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. **J. Chem. Phys.**, v. 81, 1984.

-
- 145 DONG, H. *et al.* Equivalence of the equilibrium and the nonequilibrium molecular dynamics methods for thermal conductivity calculations: From bulk to nanowire silicon. **Phys. Rev. B**, v. 97, 2018.
- 146 FAN, Z. *et al.* Simulation of polycrystalline structure with voronoi diagram in laguerre geometry based on random closed packing of spheres. **Computational Materials Science**, v. 29, 2004.
- 147 KOTAKOSKI, J.; MEYER, J. C. Mechanical properties of polycrystalline graphene based on a realistic atomistic model. **Phys. Rev. B**, v. 85, 2012.
- 148 MORTAZAVI, B.; CUNIBERTI, G. Atomistic modeling of mechanical properties of polycrystalline graphene. **Nanotechnology**, v. 25, 2014.
- 149 MORTAZAVI, B.; PÖTSCHKE, M.; CUNIBERTI, G. Multiscale modeling of thermal conductivity of polycrystalline graphene sheets. **Nanoscale**, v. 6, 2014.
- 150 MORTAZAVI, B.; CUNIBERTI, G. Mechanical properties of polycrystalline boron-nitride nanosheets. **Soc. Chem. Adv.**, v. 4, 2014.
- 151 LIANG, T. *et al.* Classical atomistic simulations of surfaces and heterogeneous interfaces with the charge-optimized many body (comb) potentials. **Materials Science and Engineering: R**, v. 74, 9.
- 152 ZHANG, H. *et al.* Length dependent thermal conductivity measurements yield phonon mean free path spectra in nanostructures. **Scientific Reports**, v. 5, 2015.
- 153 MINNICH, A. J. *et al.* Thermal conductivity spectroscopy technique to measure phonon mean free paths. **Phys. Rev. Lett.**, v. 107, 2011.
- 154 MORTAZAVI, B. *et al.* Thermal conductivity and mechanical properties of nitrogenated holey graphene. **Carbon**, v. 5, 2016.
- 155 XIE, H.; HU, M.; BAO, H. Thermal conductivity of silicene from first-principles. **Appl. Phys. Lett.**, v. 104, 2014.
- 156 LI, D. Thermal conductivity of individual silicon nanowires. **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, 2003.
- 157 MINGO, N. Calculation of si nanowire thermal conductivity using complete phonon dispersion relations. **Phys. Rev. B**, v. 68, 2003.
- 158 VOLZ, S. G. Molecular dynamics simulation of thermal conductivity of silicon nanowires. **Appl. Phys. Lett.**, v. 75, 1999.
- 159 DONADIO, D.; GALLI, G. Temperature dependence of the thermal conductivity of thin silicon nanowires. **Nano Lett.**, v. 10, 2010.

APÊNDICES

APÊNDICE A – REGRAS DE SOMAS DAS MATRIZES DE ESPALHAMENTO

Demonstração dos coeficientes das Eqs. (2.60), (2.61), (2.62) e (2.62). Das matrizes da Eq. (2.57), temos:

$$b_{13} = r^{(1)}a_{13} + t^{(1)}a_5, \quad (\text{A.1})$$

$$b_5 = t^{(1)}a_{13} + r^{(1)}a_5, \quad (\text{A.2})$$

$$a_5 = r^{(2)}b_5 + t^{(2)}a_{24}, \quad (\text{A.3})$$

$$b_{24} = t^{(2)}b_5 + r^{(2)}a_{24}. \quad (\text{A.4})$$

Substituindo a Eq.(A.3) na (A.2):

$$\begin{aligned} b_5 &= t^{(1)}a_{13} + r^{(1)} \left(r^{(2)}b_5 + t^{(2)}a_{24} \right), \\ \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right] b_5 &= t^{(1)}a_{13} + r^{(1)}t^{(2)}a_{24}, \\ b_5 &= \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right]^{-1} \left(t^{(1)}a_{13} + r^{(1)}t^{(2)}a_{24} \right). \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Relembramos que esses termos representam matrizes, e assim, devemos ter cuidado em colocar cada termo da sequência correta. De modo análogo, devemos tratar essas matrizes como os operadores da mecânica quântica.

Substituindo a Eq.(A.5) na (A.4):

$$\begin{aligned} b_{24} &= t^{(2)} \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right]^{-1} \left(t^{(1)}a_{13} + r^{(1)}t^{(2)}a_{24} \right) + r^{(2)}a_{24}, \\ b_{24} &= \left(t^{(2)} \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right]^{-1} t^{(1)} \right) a_{13} + \left(r^{(2)} + t^{(2)} \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right]^{-1} r^{(1)}t^{(2)} \right) a_{24}. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A matriz composta é dada por:

$$\begin{bmatrix} b_{13} \\ b_{24} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r & t' \\ t & r' \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{13} \\ a_{24} \end{bmatrix}. \quad (\text{A.7})$$

Comparando as Eq.(A.6) e (A.7), pela Eq.(A.6) no lado direito da igualdade os termos no primeiro parêntese equivale ao termo t e o segundo parêntese ao termo r' :

$$t = t^{(2)} \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right]^{-1} t^{(1)}, \quad (\text{A.8})$$

$$r' = r^{(2)} + t^{(2)} \left[1 - r^{(1)}r^{(2)} \right]^{-1} r^{(1)}t^{(2)}. \quad (\text{A.9})$$

Do mesmo modo, substituindo a Eq.(A.2) na Eq.(A.3), obtemos:

$$a_5 = \left[1 - r^{(2)}r^{(1)} \right]^{-1} \left(r^{(2)}t^{(1)}a_{13} + t^{(2)}a_{24} \right). \quad (\text{A.10})$$

Depois, substituindo a Eq.(A.10) na Eq.(A.1)

$$b_{13} = \left(r^{(1)} + t^{(1)} \left[1 - r^{(2)}r^{(1)} \right]^{-1} r^{(2)}t^{(1)} \right) a_{13} + \left(t^{(1)} \left[1 - r^{(2)}r^{(1)} \right]^{-1} t^{(2)} \right) a_{24}. \quad (\text{A.11})$$

Portanto, comparando com a matriz composta:

$$r = r^{(1)} + t'^{(1)} \left[1 - r^{(2)} r'^{(1)} \right]^{-1} r^{(2)} t^{(1)}, \quad (\text{A.12})$$

$$t' = t'^{(1)} \left[1 - r^{(2)} r'^{(1)} \right]^{-1} t'^{(2)}. \quad (\text{A.13})$$

APÊNDICE B – CÓDIGOS COMPUTACIONAIS

B.1 exemplo1.py

```

1 import kwant
2 def make_system(N=4, a=1, t=1):
3     lat = kwant.lattice.square(a)
4     syst = kwant.Builder()
5
6     ## Regiao de espalhamento
7     for i in range(N):
8         syst[lat(i,0)] = 0
9         if i > 0:
10            syst[lat(i-1,0),lat(i,0)] = t
11
12     ## Regiao dos guias de ondas
13     lead_left = kwant.Builder(kwant.TranslationalSymmetry((-1, 0)))
14     lead_left[lat(0,0)] = 0
15     lead_left[lat.neighbors()] = t
16
17     ## Adicionar os guias de ondas
18     syst.attach_lead(lead_left)
19     syst.attach_lead(lead_left.reversed())
20     return syst
21
22 def main():
23     syst = make_system().finalized()
24     ## hamiltoniano
25     H = syst.hamiltonian_submatrix()
26
27 if __name__ == '__main__':
28     main()

```

B.2 exemplo2.py

```

1 from __future__ import division # caso 1/2 == 0.5, e nao 0
2 from matplotlib import pyplot
3 import numpy as np
4 import kwant
5
6 d = 10
7
8 def make_system(Lx=50, Ly=10, a=1, t=-1):
9     lat = kwant.lattice.square(a)
10    syst = kwant.Builder()
11
12    ## Regiao de espalhamento
13    def onsite(site,V0):
14        return V0
15
16    def wire(pos):
17        x, y = pos
18        return -Lx<=x<=Lx and -Ly<=y<=Ly

```

```

19
20     def wall(pos):
21         x, y = pos
22         return -d<=x<=d and -Ly<=y<=Ly
23     syst[lat.shape(wire, (0, 0))] = 0
24     syst[lat.shape(wall, (0, 0))] = onsite
25     syst[lat.neighbors()] = t
26
27     ## Regiao dos guias de ondas
28     lead_left = kwant.Builder(kwant.TranslationalSymmetry((-1, 0)))
29     lead_left[lat.shape(wire, (0, 0))] = 0
30     lead_left[lat.neighbors()] = t
31
32     ## Adicionar os guias de ondas
33     syst.attach_lead(lead_left)
34     syst.attach_lead(lead_left.reversed())
35
36     return syst
37
38 def color(site):
39     x, y = site.pos
40     if -d < x < d:
41         return "grey"
42     else:
43         return "blue"
44
45 def conductance(syst):
46     f = open("output.dat", "w")
47     for V0 in np.arange(0, 4, 4/200):
48         smatrix = kwant.smatrix(syst, energy=0, params=dict(V0=V0))
49         G = smatrix.transmission(1,0)
50         f.write((" %e %e\n" )%(V0,G))
51     f.close()
52
53 def main():
54     syst = make_system()
55     kwant.plot(syst, site_color=color)
56     syst = syst.finalized()
57     conductance(syst)
58
59 if __name__ == '__main__':
60     main()

```

B.3 exemplo3.py

```

1 from __future__ import division # caso 1/2 == 0.5, e nao 0
2 from math import pi, sqrt
3 from matplotlib import pyplot
4 import numpy as np
5 import tinyarray
6 import kwant
7 import os
8
9 # define as matrizes de Pauli
10 sigma_0 = tinyarray.array([[1, 0], [0, 1]])
11 sigma_x = tinyarray.array([[0, 1], [1, 0]])

```

```

12 sigma_y = tinyarray.array([[0, -1j], [1j, 0]])
13 sigma_z = tinyarray.array([[1, 0], [0, -1]])
14
15 # Define the graphene lattice
16 sin_30, cos_30 = (1/2, sqrt(3)/2)
17 graphene = kwant.lattice.general([(1, 0), (sin_30, cos_30)],
18                                 [(0, 0), (0, 1 / sqrt(3))])
19 a, b = graphene.sublattices
20
21 # Constantes
22 t = 2.6*sigma_0
23 km = 1.0j*0.1*sigma_z
24
25 def make_lead(W=10,L=1):
26     sym0 = kwant.TranslationalSymmetry(graphene.vec((0, 1)))
27     lead = kwant.Builder(sym0)
28
29     def LEAD(pos):
30         x, y = pos
31         return 0<=x<=W and 0<=y<=L
32     lead[graphene.shape(LEAD, (0, 0))] = 0*sigma_0
33     lead[graphene.neighbors(1)] = -t
34
35     lead[kwant.builder.HoppingKind((1, 0), a, a)] = km
36     lead[kwant.builder.HoppingKind((0, 1), a, a)] = -km
37     lead[kwant.builder.HoppingKind((1, -1), a, a)] = -km
38
39     lead[kwant.builder.HoppingKind((1, 0), b, b)] = -km
40     lead[kwant.builder.HoppingKind((0, 1), b, b)] = km
41     lead[kwant.builder.HoppingKind((1, -1), b, b)] = km
42
43     return lead
44
45 def main():
46     lead = make_lead().finalized()
47     print(lead)
48     bands = kwant.physics.Bands(lead)
49     momenta = np.linspace(0, 2*pi, 401)
50     energies = [bands(k) for k in momenta]
51
52     pyplot.plot(momenta, energies)
53     pyplot.show()
54
55     # No Ubuntu
56     # Esboco do grafico com o xmgrace
57     f = open('band.dat', 'w')
58     for i in range(len(momenta)):
59         txt = ("%e ")(momenta[i])
60         for j in range(len(energies[i])):
61             txt += ("%e ")(energies[i][j])
62         txt += '\n'
63         f.write(txt)
64     f.close()
65
66     txt = 'xmgrace output.agr'
67     for i in range(len(energies[0])):
68         txt += (" -block band.dat -bxy 1:%i ")(i+2)

```

```

69     os.system(txt)
70
71 if __name__ == '__main__':
72     main()

```

B.4 exemplo4.py

```

1  from __future__ import division # caso 1/2 == 0.5, e nao 0
2  from matplotlib import pyplot
3  from math import pi, sqrt
4  import numpy as np
5  import tinyarray
6  import kwant
7  import os
8
9  # define as matrizes de Pauli
10 sigma_0 = tinyarray.array([[1, 0], [0, 1]])
11 sigma_x = tinyarray.array([[0, 1], [1, 0]])
12 sigma_y = tinyarray.array([[0, -1j], [1j, 0]])
13 sigma_z = tinyarray.array([[1, 0], [0, -1]])
14
15 # Define the graphene lattice
16 sin_30, cos_30 = (1/2, sqrt(3)/2)
17 graphene = kwant.lattice.general([(1, 0), (sin_30, cos_30)],
18                                 [(0, 0), (0, 1/sqrt(3))])
19 a, b = graphene.sublattices
20
21 # Constantes
22 t = 2.6*sigma_0
23 R = 0.15j # Rashba term
24 R_c1 = -t - R*sigma_0
25 R_c2 = -t - R*(-sigma_x*0.5+sigma_y*0.866025)
26 R_c3 = -t - R*(-sigma_x*0.5-sigma_y*0.866025)
27
28 def make_lead(W=10, L=1):
29     sym0 = kwant.TranslationalSymmetry(graphene.vec((0, 1)))
30     lead = kwant.Builder(sym0)
31
32     for i in range(W):
33         for j in range(L):
34             lead[a(i,j)] = 0*sigma_0
35             lead[b(i,j)] = 0*sigma_0
36
37     lead[kwant.builder.HoppingKind((0, 0), a, b)] = R_c1
38     lead[kwant.builder.HoppingKind((0, 1), a, b)] = R_c2
39     lead[kwant.builder.HoppingKind((1, -1), b, a)] = R_c3
40
41     return lead
42
43 def main():
44
45     lead = make_lead().finalized()
46     print(lead)
47     bands = kwant.physics.Bands(lead)
48     momenta = np.linspace(0, 2*pi, 401)
49     energies = [bands(k) for k in momenta]

```

```

50
51     pyplot.plot(momenta, energies)
52     pyplot.show()
53
54     # No Ubuntu
55     # Esboco do grafico com o xmgrace
56     f = open('band.dat', 'w')
57     for i in range(len(momenta)):
58         txt = ("%e " % (momenta[i]))
59         for j in range(len(energies[i])):
60             txt += ("%e " % (energies[i][j]))
61         txt += '\n'
62         f.write(txt)
63     f.close()
64     txt = 'xmgrace output.agr'
65     for i in range(len(energies[0])):
66         txt += (" -block band.dat -bxy 1:%i " % (i+2))
67     os.system(txt)
68
69 if __name__ == '__main__':
70     main()

```

B.5 exemplo5.py

```

1 from __future__ import division # caso 1/2 == 0.5, e nao 0
2 from math import pi, exp
3 from kwant.digest import uniform
4 from matplotlib import pyplot
5 import numpy as np
6 import tinyarray
7 import kwant
8
9 # Grafeno
10 graphene = kwant.lattice.honeycomb(2.42)
11 a, b = graphene.sublattices
12
13 # Constante
14 E = -1.2
15
16 def make_system(Lx=10, Ly=60, t=-2.6):
17     syst = kwant.Builder()
18
19     ## Desordem de Anderson
20     def onsite(site, W, salt):
21         return W*(uniform(repr(site), repr(salt))-0.5)
22
23     def hopping(site_i, site_j, phi):
24         xi, yi = site_i.pos
25         xj, yj = site_j.pos
26         return -t*exp(0.5j*phi*(xi-xj)*(yi+yj))
27
28     ##### Regia de espalhamento #####
29     def wire(pos):
30         x, y = pos
31         return 0<=x<=Lx and 0<=y<=Ly
32

```

```

33     syst[graphene.shape(wire, (0, 0))] = onsite
34     syst[graphene.neighbors(1)]       = t
35     syst.eradicate_dangling()
36
37     ##### Guias de ondas #####
38     def LEAD(pos):
39         x, y = pos
40         return 0<=x<=1e10 and 0<=y<=Ly
41
42     sym = kwant.TranslationalSymmetry(graphene.vec((1, 0)))
43     lead = kwant.Builder(sym)
44     lead[graphene.shape(LEAD, (0, 0))] = 0
45     lead[graphene.neighbors(1)]       = t
46     lead.eradicate_dangling()
47
48     syst.attach_lead(lead)
49     syst.attach_lead(lead.reversed())
50
51     return syst
52
53 def numberOfModes(syst):
54     smatrix = kwant.smatrix(syst, energy=E, params=dict(salt=1, W=0))
55     print("-----")
56     print("Numero de modos em cada guia de onda")
57     print(("M0 = %i"%(smatrix.num_propagating(0)))
58     print(("M1 = %i"%(smatrix.num_propagating(1)))
59     print("-----")
60     print()
61
62 def conductance(syst):
63     salt = np.random.randint(20000) # Semente
64     file = open("G.dat", 'w')
65     for W in np.arange(0.01, 1, 1/20):
66         smatrix = kwant.smatrix(syst, energy=E, params=dict(salt=salt, W=W, phi
67             =0))
68         Gs      = smatrix.transmission(1,0)
69         file.write(('%e %e \n'%(W, Gs))
70
71 def shotNoise(syst):
72     salt = np.random.randint(20000) # Semente
73     file = open("sn.dat", "w")
74     for W in np.arange(0, 5, 5/12):
75         smatrix = kwant.smatrix(syst, energy=E, params=dict(salt=salt, W=W, phi
76             =0))
77         sn      = kwant.physics.two_terminal_shotnoise(smatrix)
78         file.write(("%e %e \n"%(W, sn))
79
80 def magneticFlux(syst):
81     salt = np.random.randint(20000) # Semente
82     file = open("G.dat", 'w')
83     for phi in np.arange(0, 0.01, 0.01/20):
84         smatrix = kwant.smatrix(syst, energy=E, params=dict(salt=salt, W=0.75,
85             phi=phi))
86         Gs      = smatrix.transmission(1,0)
87         file.write(('%e %e \n'%(phi, Gs))

```

```

87     file.close()
88
89 def main():
90     syst = make_system().finalized()
91     numberOfModes(syst)
92     print(syst)
93     conductance(syst)
94     shotNoise(syst)
95
96 if __name__ == '__main__':
97     main()

```

B.6 exemplo6.py

```

1 from __future__ import division # caso 1/2 == 0.5, e nao 0
2 from math import pi, exp
3 from kwant.digest import uniform
4 from matplotlib import pyplot
5 import numpy as np
6 import tinyarray
7 import kwant
8
9 # Grafeno
10 graphene = kwant.lattice.honeycomb(2.42)
11 a, b = graphene.sublattices
12
13 def make_system(Lx=10, Ly=60, t=-2.6):
14     syst = kwant.Builder()
15
16     ## Desordem de Anderson
17     def onsite(site,W,salt):
18         return W*(uniform(repr(site),repr(salt))-0.5)
19
20     def hopping(site_i,site_j,phi):
21         xi,yi = site_i.pos
22         xj,yj = site_j.pos
23         return -t*exp(0.5j*phi*(xi-xj)*(yi+yj))
24
25     ##### Regia de espalhamento #####
26     def wire(pos):
27         x, y = pos
28         return 0<=x<=Lx and 0<=y<=Ly
29
30     syst[graphene.shape(wire, (0, 0))] = onsite
31     syst[graphene.neighbors(1)] = t
32     syst.eradicate_dangling()
33
34     ##### Guias de ondas #####
35     def LEAD(pos):
36         x, y = pos
37         return 0<=x<=1e10 and 0<=y<=Ly
38
39     sym = kwant.TranslationalSymmetry(graphene.vec((1, 0)))
40     lead = kwant.Builder(sym)
41     lead[graphene.shape(LEAD, (0, 0))] = 0
42     lead[graphene.neighbors(1)] = t

```

```

43     lead.eradicate_dangling()
44
45     syst.attach_lead(lead)
46     syst.attach_lead(lead.reversed())
47
48     return syst
49
50 def energy(syst,i):
51     salt = np.random.randint(20000) # Semente
52     file = open(("E%i.dat"%(i),'w'))
53     for E in np.arange(0.01, 2, 2/20):
54         smatrix = kwant.smatrix(syst, energy=E, params=dict(salt=salt, W=0.75,
55             phi=0))
56         Gs      = smatrix.transmission(1,0)
57         file.write(('%e %e \n'%(E, Gs))
58     file.close()
59     os.system(("mv E%i.dat outputs/")(i))
60
61 def main():
62     os.system("mkdir outputs")
63     syst = make_system().finalized()
64     print(syst)
65     for i in range(100):
66         try:
67             f = open(("E%i.dat"%(i),"r"))
68             f.close()
69         except Exception:
70             try:
71                 f = open(("E/E%i.dat"%(i),"r"))
72                 f.close()
73             except Exception:
74                 energy(syst,i)
75
76 if __name__ == '__main__':
77     main()

```

B.7 exemplo6_paralelo.py

```

1  import os
2  from multiprocessing import current_process, Pool
3
4  ## Numero de processadores
5  NN = 4
6
7  def x(a):
8      p = current_process()._identity[0]
9      os.system(("taskset -c %i python3 test.py"%(p))
10
11 if __name__ == '__main__':
12     with Pool(NN) as p:
13         r = p.map(x, range(1))
14     p.join()

```

B.8 exemplo7 – arquivo in.diamante

```

1  ## ----- Input -----
2  variable      L      equal 2
3  variable      T      equal 300
4  variable      dt equal 0.001 # 0.001 ps = 1 fs
5  variable      cs equal 10    # correlation step
6  variable      run1 equal 1e+5
7  variable      run2 equal 20e+6
8  ## ----- Initialization -----
9  variable      V equal vol
10 timestep      ${dt}
11 atom_style    atomic
12 units         metal
13 dimension     3
14 boundary      p p p
15 processors    * * 1
16 ## ----- Structure -----
17 lattice       diamond 3.57
18 region        box block 0 ${L} 0 ${L} 0 ${L}
19 create_box    1 box
20 create_atoms  1 box
21 mass          1 12.0107
22 print         "V = ${V} angstrom^3"
23 ## ----- Force field -----
24 pair_style     tersoff
25 pair_coeff     * * /usr/share/lammps-stable/potentials/SiCGe.tersoff C
26 ## ----- Equilibration and thermalization -----
27 #dump          snap all atom 50000 snap.lammpstrj
28 #dump_modify   snap scale no
29 velocity       all create ${T} ${SEED} mom yes rot yes dist gaussian
30 thermo        10000
31 fix            1 all nvt temp $T $T 0.1 tchain 10
32 run            ${run1}
33 unfix         1
34 fix           1 all nve
35 run            ${run1}
36 ## ----- Thermal conductivity -----
37 reset_timestep 0
38 thermo        ${cs}
39 compute        myKE all ke/atom
40 compute        myPE all pe/atom
41 compute        myStress all stress/atom NULL virial
42 compute        flux all heat/flux myKE myPE myStress
43 variable       Jx equal (c_flux[1])/vol
44 variable       Jy equal (c_flux[2])/vol
45 variable       Jz equal (c_flux[3])/vol
46 thermo_style   custom step temp v_Jx v_Jy v_Jz
47 log            logHeatFlux.lammps
48 run            ${run2}
49 print         ""
50 print         "-----"
51 print         "-----"
52 variable       dt_output equal ${cs}*${dt} # in ps
53 print         "dt = ${dt_output} ps, V = ${V} ang^3, T = ${T} K"

```

```
54 print      ""
```

B.9 Relação de dispersão com o uso do GULP - arquivo run

```

1  #!/bin/bash
2  #----- Input -----
3  PYTHON='python3'
4  GULP=' ... way ... /gulp'
5  #-----
6  mkdir results
7  mkdir output
8  cd    output
9  # Begin make_potential.py -----
10 cat > make_potential.py << EOF
11 ##
12 ##  Creat by Louis Gustavo, 09/03/2020
13 ##
14 ##  UFPB - Departamento de Fisica
15 ##
16 ##
17 ##
18 ##  GULP, version 4.4
19 ##
20 ##  F. H. Stillinger and T. A. Weber, Phys. Rev. B 31, 5262 (1985).
21 ##
22 import numpy as np
23 ##
24 ## Inputs
25 ##
26 epsilon    = 50.0    # kcal/mol
27 sigma      = 2.0951 # Angstroms
28 a          = 1.80
29 LAMBDA     = 21.0
30 gamma      = 1.20
31 costheta0  = -0.3333333333333333
32 A          = 7.049556277
33 B          = 0.6022245584
34 p          = 4.0
35 q          = 0.0
36 tol       = 0.0
37 ##
38 ## Parametrs
39 ##
40 kcalmol_eV = 4.3363e-2          # Convert kcal/mol to eV
41 epsilon    *= kcalmol_eV
42 apt        = A*epsilon
43 bpt        = sigma
44 cpt        = B*sigma**p
45 rmax       = a*sigma
46 c0         = LAMBDA*epsilon
47 c1         = np.arccos(costheta0)*57.2958    # convert rad to degree
48 c2         = gamma*sigma
49 c3         = gamma*sigma
50 c4         = a*sigma
51 c5         = a*sigma
52 c6         = a*sigma*2

```

```
53 potential = open("stillinger_weber.lib","w")
54 potential.write("#\n")
55 potential.write("# Stillinger-Weber potential for silicon\n")
56 potential.write("#\n")
57 potential.write("# PHYSICAL REVIEW B 89, 054310 (2014)\n")
58 potential.write("#\n")
59 potential.write("# epsilon = 2.1683 eV, sigma = 2.00336 Ang\n")
60 potential.write("#\n")
61 potential.write("species\n")
62 potential.write("Si core 0.0\n")
63 potential.write("sw2\n")
64 potential.write(("Si core Si core %f %f %f %f %f\n"%(apt,bpt,cpt,0.0,rmax)))
65 potential.write("sw3\n")
66 potential.write(("Si Si Si %f %f %f %f %f %f %f\n"%(c0,c1,c2,c3,c4,c5,c6)))
67 potential.close()
68 EOF
69 # End make_potential.py -----
70 $PYTHON make_potential.py
71 # Begin dispersion.py -----
72 cat > dispersion.py << EOF
73 ##
74 ## Creat by Louis Gustavo, 09/03/2020
75 ##
76 ## UFPB - Departamento de Fisica
77 ##
78 ##
79 ## gulp - dispersion
80 ##
81 ##
82 FILE = "silicon.disp"
83 ###-----
84 ### open FILE
85 IN = open(FILE,"r")
86 i = IN.readline()
87 i = IN.readline()
88 i = IN.readline()
89 i = IN.readline()
90 i = i.split()
91 ## count the number of bands
92 a = i[0]
93 band = 0
94 while True:
95     i = IN.readline()
96     i = i.split()
97     if i[0] != a:
98         break
99     band += 1
100 IN.close
101 ### write dispersion.dat
102 OUT = open("dispersion.dat","w")
103 ### open FILE
104 IN = open(FILE,"r")
105 i = IN.readline()
106 i = IN.readline()
107 i = IN.readline()
108 while True:
109     i = IN.readline()
```

```
110     i = i.split()
111     if len(i) == 0:
112         break
113     OUT.write(i[0]+" "+i[1])
114     for j in range(band):
115         i = IN.readline()
116         i = i.split()
117         #print i
118         OUT.write(" "+i[1])
119     OUT.write("\n")
120 OUT.close()
121 ## *****
122 ## See graphical in xmgrace
123 ## *****
124 ## data >> import >> ASCII
125 ## select dispersion.dat
126 ## in "load as" select "NXY"
127 ##
128 ## or execute command: xmgrace -nxy dispersion.dat
129 ##
130 EOF
131 # End dispersion.py -----
132 # Run silicon.gin -----
133 cat > silicon.gin << EOF
134 phon nofreq opti conv comp
135 name silicon
136 cutd 3.0
137 cell
138 5.4 5.4 5.4 90 90 90
139 frac
140 Si core 0.00 0.00 0.00
141 Si core 0.25 0.25 0.25
142 # 1 143 156
143 space
144 216
145 library stillinger_weber.lib
146 shrink
147 10 10 10
148 dispersion 1 1000
149 # G, K, M, G
150 0.0 0.0 0.0 to 0.33333337 0.33333337 0.0 to 0.5 0.0 0.0 to 0.0 0.0 0.0
151 output phon silicon
152 ##
153 ## Points of high simetry in first Brillouin zone
154 ##
155 ## G: (0,0,0)
156 ## A: (0,0,1/2)
157 ## K: (1/3,1/3,0)
158 ## H: (2/3,1/3,1/2)
159 ## M: (1/2,0,0)
160 ## L: (1/2,0,1/2)
161 EOF
162 $GULP < silicon.gin
163 $PYTHON dispersion.py
164 #grace -nxy dispersion.dat -hdevice EPS -hardcopy -printfile dispersion.eps
165 grace -nxy dispersion.dat -hdevice PNG -hardcopy -printfile dispersion.png
166 # -----
```

```
167 mv *.eps ../results
168 mv *.png ../results
```