

FRANCISCO JAVIER CULCHAC TORO

Excitações de spin em nanofitas de grafeno

Niterói

Julho de 2012

FRANCISCO JAVIER CULCHAC TORO

Excitações de spin em nanofitas de grafeno

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do Título de Doutor em Física.

Orientador:

Profa. Dra. Andrea Latgé

Co-orientador:

Prof. Dr. Antônio Tavares da Costa Jr.

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
INSTITUTO DE FÍSICA

Niterói

Julho de 2012

Dedicatória

à minha mãe Margarita Toro
e à minha irmã Aura Elena Culchac

Agradecimentos

Quero agradecer especialmente a minha orientadora Andrea Latgé por me dar oportunidade de trabalhar com ela e por toda a dedicação e apoio que me ofereceu para terminar este trabalho de Tese.

Agradeço a meu co-orientador, o professor Antônio Tavares da Costa, por me guiar e pelo esclarecimento de muitas dúvidas que se apresentaram ao longo deste período.

Aos professores do Instituto de Física por ajudarem em minha formação acadêmica.

Aos meus amigos que estiveram sempre comigo quando os necessitei, especialmente: Cadu, Daniel, Vladimir, Elkin, Camilo, Omaira, Richard, Rhonald, Cintya e Mikel.

A minha mãe e minha irmã pelo apoio incondicional.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Nesta tese de doutorado estudamos as propriedades eletrônicas e magnéticas de nanofitas de grafeno, usando o modelo tight-binding e incluindo a interação de Coulomb segundo uma aproximação de campo médio (Hartree-Fock). Ênfase particular foi dada no cálculo da resposta do sistema a um campo magnético transversal, através da susceptibilidade dinâmica transversal. A partir da susceptibilidade podemos extrair informação das excitações de onda de spin. Observamos que a relação de dispersão para largura de fitas pequenas é dominada por correlações antiferromagnéticas entre as bordas da fita. Foi verificado que o tempo de vida da onda de spin é muito grande devido à natureza semicondutora das nanofitas eletricamente neutras. No entanto, a aplicação de uma modesta voltagem de porta causa uma transição descontínua a um regime de tempo de vida finito na onda de spin. Os resultados de nossos cálculos mostraram que ao se incrementar a intensidade de dopagem do sistema, os alinhamentos ferromagnéticos ao longo da borda se tornam instáveis em relação às flutuações de spin transversal. Na segunda parte da tese estudamos excitações de spin e transporte eletrônico de dispositivos modelados com fitas de grafeno com borda zigzag. Para calcular as propriedades de transporte utilizamos o formalismo de Landauer. A região magnética do dispositivo é acoplada a dois conectores metálicos não magnéticos. Devido à falta de simetria de translação do sistema finito, o momento magnético depende agora do sítio de carbono ao longo da extensão da fita. Estes momentos magnéticos podem ser controlados pela largura da região magnética, pela intensidade do acoplamento entre a região magnética e os conectores, e por último, pela intensidade da voltagem de porta, aplicada em ambos os conectores. Vários modos de onda de spin são identificados. Estudamos o comportamento destes modos para diferentes tamanhos de fitas. Observamos que as correlações antiferromagnéticas ainda estão presentes na relação de dispersão linear entre a energia dos modos estacionários e o modo do vetor de onda. O efeito de uma dopagem externa é também considerado e, como no caso infinito, obtemos que a ordem ferromagnética ao longo da borda da fita torna-se instável para baixos níveis de dopagem.

Abstract

In this work we have studied electronic properties and magnetic responses of zigzag graphene nanoribbons, following a tight-binding approximation, within a Hartree-Fock mean-field approach. We focus our attention to the study of the system responses to a transverse magnetic field, through the calculation of the transverse dynamic susceptibility. From this susceptibility one may get information of the spin wave excitations of the nanosystem. We observe that the dispersion relation for thin nanoribbons is dominated by antiferromagnetic correlations between opposite sites of the edges. It was verified that the spin wave lifetime is too high due to the semiconducting nature of the electric neutral nanoribbons. However, a small amount of gate voltage leads to a discontinuous transition, characterized by a finite lifetime for the spin wave. The results indicate that as the gate voltage intensity increases, the ferromagnetic correlations through the edge become unstable, in relation to the transverse spin fluctuations. In the second part of the work we present an investigation of spin wave excitations and electronic transport of devices made of graphene nanoribbon devices with zigzag edges. For the electric transport properties we use the Landauer formalism. The magnetic region of the device (central part) is coupled to two charge reservoir that are non magnetic. Due to the lack of translation symmetry, of the finite system, the magnetic momenta, depend now on the carbon site along the edge extension. These magnetic momenta may be tuned by a manipulation of the length of the magnetic region of the nanoribbon and also by the intensity of the coupling between the central region and the leads. Further variations may be provided by applying different gate voltages at both leads. A variety of spin wave modes are identified and we have studied the behavior of such modes for different nanoribbon lengths. The signature of antiferromagnetic correlations is still present in the predominantly linear relationship between standing mode energy and mode wavevector. The effect of an external doping is also considered and, as in the nanoribbon infinite example, it is found that ferromagnetic order along the ribbons edges become unstable at modest doping levels.

Conteúdo

| | |
|---|-------|
| Lista de Figuras | p. vi |
| 1 Introdução | p. 1 |
| 2 Propriedades Eletrônicas de nanofitas de grafeno | p. 8 |
| 2.1 Modelo “tight binding” | p. 9 |
| 2.2 Função de Green de uma partícula | p. 12 |
| 2.3 Equação de Dyson | p. 14 |
| 2.4 Dizimação no espaço real | p. 15 |
| 2.5 Sistema semi-infinito | p. 17 |
| 2.6 Fita finita ligada a contatos semi-infinitos | p. 20 |
| 2.7 Fita zigzag e armchair | p. 22 |
| 3 Propriedades Magnéticas de nanofitas de grafeno | p. 25 |
| 3.1 Modelo de Hubbard | p. 25 |
| 3.2 Critério de Stoner | p. 26 |
| 3.3 Aproximação de Hartree-Fock | p. 27 |
| 3.4 Magnetismo em nanofitas infinitas de grafeno zigzag | p. 29 |
| 3.5 Magnetismo em nanofitas finitas de grafeno zigzag | p. 34 |
| 4 Dinâmica de Spin | p. 37 |
| 4.1 Teoria da resposta linear | p. 37 |
| 4.2 Susceptibilidade dinâmica transversa | p. 43 |

| | | |
|----------|--|--------------|
| 4.3 | Susceptibilidade de Hartree-Fock | p. 50 |
| 4.4 | Ondas de spin em nanofitas infinitas | p. 55 |
| 5 | Dispositivos de Grafeno | p. 63 |
| 5.1 | Transporte quântico eletrônico | p. 63 |
| 5.2 | Condutância em nanofitas finitas | p. 66 |
| 5.3 | Ondas de spin em nanofitas finitas | p. 71 |
| 6 | Conclusões | p. 81 |
| | Apêndice A – Funções de correlação em termo das funções de Green | p. 85 |
| | Apêndice B – Susceptibilidade dinâmica transversa no espaço recíproco | p. 89 |
| B.1 | Função de Green no espaço recíproco | p. 89 |
| B.2 | Susceptibilidade dinâmica transversa | p. 91 |
| | Referências | p. 94 |

Lista de Figuras

- 1 Diferentes estruturas de carbono geradas a partir do grafeno: fulerenos, nanotubos e grafite. Figura retirada de Novoselov *et. al.*[1]. p. 1
- 2 (a) Representação esquemática de nanotubos de carbono desenrolados. (b) Mecanismo químico proposto para gerar GNRs a partir de nanotubos de carbono. Figura retirada de Kosynkin *et. al.*[6]. p. 3
- 3 Representação esquemática de obtenção de nanofitas a partir de nanotubos de carbono embebidos em polímero. Figura retirada de Jiao *et. al.*[7]. p. 3
- 4 Reação esquemática de GNRs com borda armchair (a) e tipo V (b), a partir dos monômeros precursores bianthryl e tetraphenyl-triphenylene, respectivamente. Imagem STM para GNRs com borda armchair (c) e tipo V (d). Os insets mostram imagens STM de alta resolução. Figura retirada de Cai *et. al.*[9]. p. 4
- 5 Representação esquemática de GNRs (8,1). (a) vetor quiral (n,m) ligando sítios cristalograficamente equivalentes ao longo da borda, que define a orientação da borda GNR (flecha preta). A flecha azul e vermelha são as projeções do vetor (8,1) nos vetores da base da rede de grafeno. (b) Imagem STM de uma monocamada de GNR em Au(111) à temperatura ambiente. (c) Imagem STM de alta resolução à T=7K. (d) Modelo estrutural de uma borda GNR (8,1) e (e) topografia atômica de uma borda de GNR (8,1). Figura retirada de Tao *et. al.*[8]. p. 5
- 6 Representação esquemática de um modo uniforme (a) e de uma onda de spin (b) em um sistema ferromagnético. p. 6
- 7 Representação da (a) rede real e (b) rede recíproca do grafeno p. 9
- 8 Relação de dispersão do grafeno p. 12

| | | |
|----|---|-------|
| 9 | Representação esquemática da nanofita infinita de grafeno de borda zigzag (a) e de bordas armchair(b). | p. 16 |
| 10 | Representação esquemática da superfície (contato da esquerda) | p. 18 |
| 11 | Representação esquemática de uma nanofita zigzag finita com M átomos na direção vertical e N átomos ao longo da direção longitudinal. Nanofitas de grafeno semi-infinitas são considerados como conectores metálicos acopladas à esquerda e direita da fita finita. | p. 21 |
| 12 | Densidade de estados total (a) e local (b) em função da energia para uma fita infinita com 8 átomos de largura. | p. 23 |
| 13 | Densidade de estados total em função da energia para uma fita infinita armchair com 12 átomos de largura. | p. 23 |
| 14 | Densidade de estados total para uma fita zigzag (a) e armchair (b) com 60 átomos de largura. | p. 24 |
| 15 | Densidade de estados por célula unitária em função da energia. Figura retirada de Castro Neto <i>et. al.</i> [5] | p. 24 |
| 16 | Densidade de estados de ZGNRs para diferentes larguras de fita. | p. 30 |
| 17 | Diagrama de contorno da densidade de spin eletrônica para (a)FM-F, (b)FM-A e (c)AF-E. Figura retirada de Lee <i>et. al.</i> [31] | p. 31 |
| 18 | Magnetização por sítio para um fita com 8 átomos de largura para uma configuração (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética entre as bordas. | p. 31 |
| 19 | Densidade de estados para um fita com 8 átomos de largura para uma configuração de spin (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética entre as bordas. | p. 32 |
| 20 | Magnetização por sítio para um fita com 8 átomos de largura com diferentes valores U | p. 32 |
| 21 | Magnetização por sítio para um fita com 8 átomos de largura com diferentes valores de dopagem 0, 2, 3, 4, 5, 10 mili-elétrons átomo ⁻¹ , que são indicados pelas legendas na figura. | p. 33 |
| 22 | Momentos magnéticos dos átomos da borda de uma ZGNR finita com (a) $N = 10$, (b) $N = 30$ e $M = 8$. Diferentes valores de Voltagem de porta são considerados: $V_g = 0.1t$, $0.2t$, e $0.3t$ | p. 35 |

| | | |
|----|--|-------|
| 23 | Momentos magnéticos dos átomos da borda de uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$, para um valor de $V_g = 0.1t$ e diferentes valores de t_c . | p. 36 |
| 24 | Diagrama esquemático de duas bandas com spin up e down em um estado ferromagnético, onde se mostra uma excitação de Stoner. | p. 50 |
| 25 | Contorno das integrais das funções de Green: retardada no semi-plano complexo superior (a) e avançada no semi-plano inferior (b). | p. 53 |
| 26 | Funções de Fermi-Dirac da integral I3 | p. 54 |
| 27 | Representação esquemática de uma ZGNR. As linhas pontilhadas cercam duas células unitárias arbitrárias, rotuladas com m e m' . Os índices l e l' se referem a átomos dentro de cada célula unitária. | p. 55 |
| 28 | Densidades espectrais associadas com ondas de spin projetadas na borda superior, para uma nanofita neutra com 8 átomos de largura, para vetores de onda selecionados (indicados na figura). | p. 56 |
| 29 | Relação de dispersão das ondas de spin obtida a partir dos picos da densidade espectral, para diferentes tamanhos de fitas. A curva tracejada corresponde a relação de dispersão quadrática encontrada nos cálculos adiabáticos [22]. | p. 57 |
| 30 | Largura de linha em função de vetor de onda | p. 58 |
| 31 | Densidade de estados para diferentes níveis de dopagem (0, 2, 3 e 4 mili-elétron átomo ⁻¹) para uma fita de 8 átomos de largura | p. 59 |
| 32 | (a) Densidade espectral para $q = 0.314\text{Å}^{-1}$ e diferentes níveis da dopagem (0, 1, 2, 3 e 4 mili-elétron átomos ⁻¹) para uma nanofita de 8 átomos de largura. (b) Largura de linha em função da dopagem (círculos cheios, escala no lado esquerdo) e densidade de modos de Stoner A^0 para cada energias de ondas de spin (triângulos cheios, escala no lado direito) (c) Densidade espectral à baixas energias para um mesmo vetor de onda e níveis de dopagens. Note que a densidade espectral é absolutamente plana nesta região para uma dopagem zero | p. 60 |

| | | |
|----|---|-------|
| 33 | Densidade espectral na aproximação de campo médio $A_0^0(q)$ para diferentes valores de dopagem e interação de Coulomb efetiva, $U = 2eV$. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização. Os níveis de dopagem considerados são 0, 2, 3, 4, 5, 10 mili-elétrons átomo ⁻¹ , e estão indicados na figura. | p. 61 |
| 34 | (a) Esquema de transmissão no formalismo de Landuaer. Dois reservatórios estão ligados através de contacto semi-infinitos a um dispositivo central C. (b) Relação de dispersão para diferentes bandas de energia de um condutor estreito | p. 64 |
| 35 | (a) Densidade de estados e (b) condutância de uma fita zigzag com 8 átomos de largura. | p. 67 |
| 36 | Condutância de uma fita zigzag com 8 átomos de largura e diferentes valores de voltagem de porta V_g aplicado aos conectores. | p. 68 |
| 37 | Condutância de uma fita zigzag com 8 átomos de largura, para uma voltagem de porta $V_g = 0.1t$ aplicada aos conetores e diferentes valores de intensidade de hopping t_c entre a fita central e os contatos. | p. 68 |
| 38 | Densidades de estados e condutância para uma nanofita com M=8 e N=10 (a,d), N=20 (b,e) e N=30 átomos (c,f), respectivamente. A linha tracejada no painel (c) corresponde à DOS para uma fita zigzag infinita com M=8 átomos. | p. 69 |
| 39 | Gráfico de contorno da densidade de estados local de uma nanofita com diferentes valores de N e para diferentes energias de ressonância E_R . Os painéis esquerdo e direito correspondem as componentes de spin up e down, respectivamente: (a) e (b) $E_R = 0.0824t$, $N = 10$, (c) e (d) $E_R = 0.0872t$, $N = 30$, (e) e (f) $E_R = 0.0652t$, $N = 30$. Os painéis (g) e (h) correspondem a estados localizados com $E_R = 0$ e $N = 30$ | p. 70 |
| 40 | Densidade espectral associada com ondas de spin projetadas na borda superior para nanofitas com $M = 8$, (a) $N = 10$, (b) 15, (c) 20, (d) 25 e (e) 30 átomos, para uma voltagem de porta $V_g = 0.1t$, aplicada aos conectores. | p. 72 |
| 41 | (a) Energia de excitação em função do número de modos para diferentes larguras de fitas e (b) largura de linha para o primeiro modo e (c) para modos maiores em função do tamanho da fita. | p. 74 |

| | | |
|----|---|-------|
| 42 | Densidade espectral para uma nanofita com $N = 30$ átomos e diferentes voltagens de porta: (a) $V_g = 0.1t$, (b) $V_g = 0.2t$, e (c) $V_g = 0.3t$ | p. 75 |
| 43 | Densidade de estados eletrônicos para uma nanofita com $N = 30$ átomos e diferentes valores de hopping t_c | p. 76 |
| 44 | Dependências da (a) largura de linha e (b) densidade espectral de Hartree-Fock com a intensidade de acoplamento entre a ZGNR finita e os conectores, para uma ZGNR finita com $N = 30$ átomos e voltagem de porta $V_g = 0.1t$ | p. 77 |
| 45 | Primeiros 4 autovetores da susceptibilidade em campo médio à frequência nula para uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$, átomos com dopagem nula. | p. 78 |
| 46 | Autovalores em função de índice do modo de excitação. | p. 78 |
| 47 | Autovetores da susceptibilidade em campo médio à frequência nula, em função da posição atômica ao longo da fita, os diferentes painéis correspondem ao primeiro índice do modo de excitação de uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$, para diferentes níveis de dopagem (0, 1, 2 e 3 mili-elétron átomos ⁻¹). | p. 79 |
| 48 | Momentos magnéticos dos átomos da borda superior correspondentes ao primeiro índice do modo de excitação de uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$ e diferentes níveis de dopagem (0, 1, 2 e 3 mili-elétron átomos ⁻¹). | p. 80 |

1 Introdução

O grafeno é uma estrutura formada por uma monocamada de átomos de carbono dispostos numa rede hexagonal. Quando o tamanho da folha de grafeno é reduzido a poucos nanômetros, fenômenos interessantes aparecem na estrutura eletrônica devido à contribuição das bordas. O grafeno pode ser considerado como elemento base para outras formas alotrópicas de carbono, tendo diferentes dimensões. Os fulerenos, por exemplo, podem ser vistos como grafenos embrulhados, formando bolas de carbono com dimensão zero. Os nanotubos são obtidos enrolando o grafeno ao longo de uma direção dada e reconectando as ligações de carbono. Portanto, os nanotubos de carbono são formados por cilindros de grafeno e podem ser pensados como objetos quasi-unidimensionais. Por outro lado, o grafite é um sistema 3D formado por camadas superpostas de grafeno. Estas configurações podem ser observadas na figura 1.

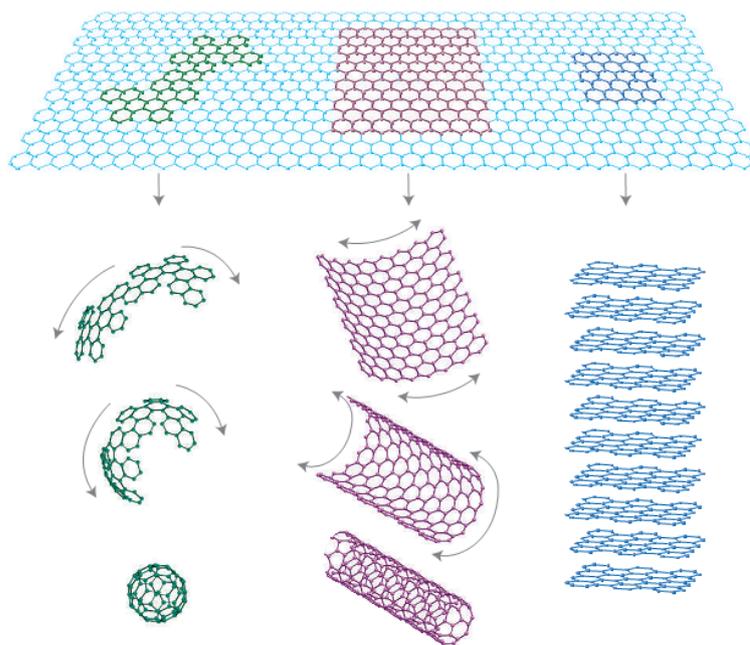


Figura 1: Diferentes estruturas de carbono geradas a partir do grafeno: fulerenos, nanotubos e grafite. Figura retirada de Novoselov *et. al.*[1].

Em 1947, muito antes da síntese revolucionária do grafeno, P. R. Wallace [2] calculou a estrutura de banda eletrônica para o grafite, utilizando o modelo de ligações fortes (tight binding). O ponto de partida para este estudo foi uma folha de grafeno e os resultados indicaram um comportamento semi-metálico, não usual. Muitas décadas depois, em 2004, A. Geim e K. Novoselov [3] foram capazes de obter experimentalmente, pela primeira vez, uma folha de grafeno. A técnica utilizada foi um processo de esfoliação mecânica, que consiste em separar camadas atômicas individuais de grafeno a partir do “bulk” de grafite, usando fita adesiva. Nos anos seguintes à primeira fabricação de grafeno a quantidade de pesquisas nesta área cresceu enormemente devido, entre outras características interessantes do material, à sua alta mobilidade eletrônica à temperatura ambiente. Mobilidades entre 10.000 e $15.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ são medidas rotineiramente no grafeno esfoliado em SiO_2 [3]. No entanto, na ausência de impurezas, a mobilidade dos portadores pode chegar a $200.000\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [4]. O grafeno é um semicondutor de gap nulo. Suas bandas de condução e de valência aparecem na forma de um cone que se encontram nos pontos K da zona de Brillouin [5]. Devido a existência de um gap nulo, é difícil utilizar este sistema em dispositivos nos quais é necessário a presença de um gap semicondutor. No entanto, a estrutura da banda de grafeno pode ser modificada e é possível abrir o gap de energia ao, por exemplo, restringir a área de grafeno numa dimensão formando nanofitas de grafeno (GNRs).

Recentemente, diferentes técnicas têm surgido para a obtenção de nanofitas a partir do desenrolamento de nanotubos de carbono [6]-[8]. Em particular, a técnica é muito útil já que se pode controlar tanto a largura quanto a forma da nanofita gerada, sabendo-se a forma do nanotubo de carbono original. Kosynkin *et. al.*[6] reportaram a fabricação de fitas a partir de nanotubos de parede múltipla, formados por 15-20 cilindros concêntricos, com diâmetros variando de 40-80 nm. O método consiste em tratar os nanotubos com ácido sulfúrico seguido com pergamato de potássio (agente oxidante) à temperatura ambiente e finalmente aquecê-los à $55\text{-}70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o isolamento, as nanofitas resultantes são dissolvidas em água, etanol e outros solventes orgânicos. Este processo químico desenrola os nanotubos, formando nanofitas de até 4 micrometros de comprimento, com larguras de 100-500 nm e com espessura de 1-30 camadas de grafeno. Este processo é descrito esquematicamente na figura 2.

Outra alternativa para a produção de GNRs a partir de nanotubos de paredes múltiplas foi realizada pelo grupo de Jiao *et. al.* [7]. Na proposta, os nanotubos são embebidos parcialmente em um filme de polímeros e são expostos a um plasma de Argônio. O filme é removido usando vapor solvente e as nanofitas resultantes são esquecidas à $300 \text{ }^\circ\text{C}$, para

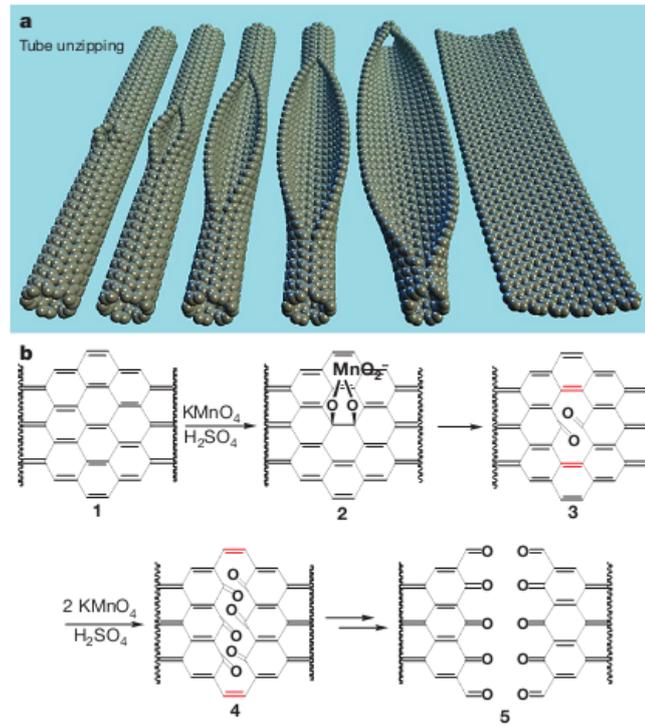


Figura 2: (a) Representação esquemática de nanotubos de carbono desenrolados. (b) Mecanismo químico proposto para gerar GNRs a partir de nanotubos de carbono. Figura retirada de Kosynkin *et. al.*[6].

remover o polímero residual. O interessante deste método é que fitas com largura menor às obtidas pelo método anterior podem ser geradas, e suas dimensões variam entre 10 e 20 nm.

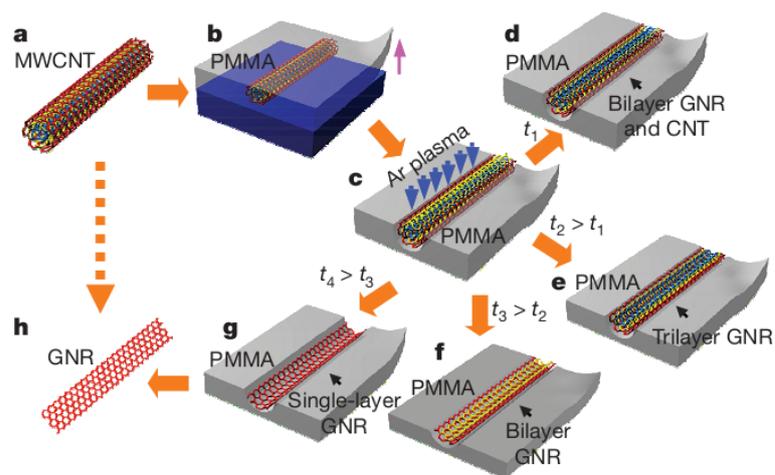


Figura 3: Representação esquemática de obtenção de nanofitas a partir de nanotubos de carbono embebidos em polímero. Figura retirada de Jiao *et. al.*[7].

Por meio de síntese química nanofitas de grafeno com diferentes topologias e larguras

podem também ser fabricadas. O processo “bottom-up” apresentado por Cai *et. al.* [9], consiste num conjunto de moléculas aromáticas em substrato. Dependendo dos padrões dos precursores dos monômeros, nanofitas retas ou em forma de V são obtidas. Alguns exemplos são mostrados na figura 4. Destaca-se que a partir desta técnica, nanofitas muito estreitas podem ser geradas (da ordem de 1 nm). Um fato interessante é que apenas nanofitas com bordas armchair são produzidas por este mecanismo de síntese.

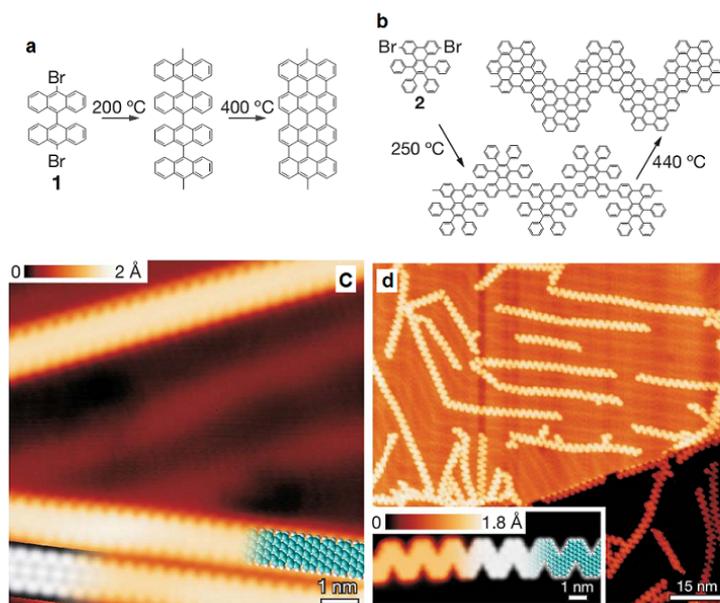


Figura 4: Reação esquemática de GNRs com borda armchair (a) e tipo V (b), a partir dos monômeros precursores bianthryl e tetraphenyl-triphenylene, respectivamente. Imagem STM para GNRs com borda armchair (c) e tipo V (d). Os insets mostram imagens STM de alta resolução. Figura retirada de Cai *et. al.*[9].

Existem duas formas básicas de alta simetria para as GNRs, as quais apresentam borda zigzag (ZGNRs) e armchair (AGNRs). Trabalhos teóricos têm demonstrado que as ZGNRs tem estados de borda localizados no nível de Fermi [10]-[14]. Sistemas com bordas do tipo armchair, por outro lado, não mostram estados no nível de Fermi, ou seja, se comportam como materiais isolantes. Até o momento nanofitas completamente perfeitas com bordas zigzag não foram obtidas experimentalmente. Entretanto, em 2011, Tao *et. al.* [8] obtiveram experimentalmente GNRs quirais caracterizadas por uma orientação de baixa simetria nas bordas. Estas nanofitas também foram obtidas a partir de síntese química usando nanotubos de carbono desenrolados. Eles evidenciaram, por meio de microscopia/espectroscopia de tunelamento (STM/STS), a presença de estados de borda em nanofitas com bordas ultraslisas. Na figura 5 podemos observar a configuração desta GNRs quiral, tanto na forma esquemática como a partir das imagens de microscopia.

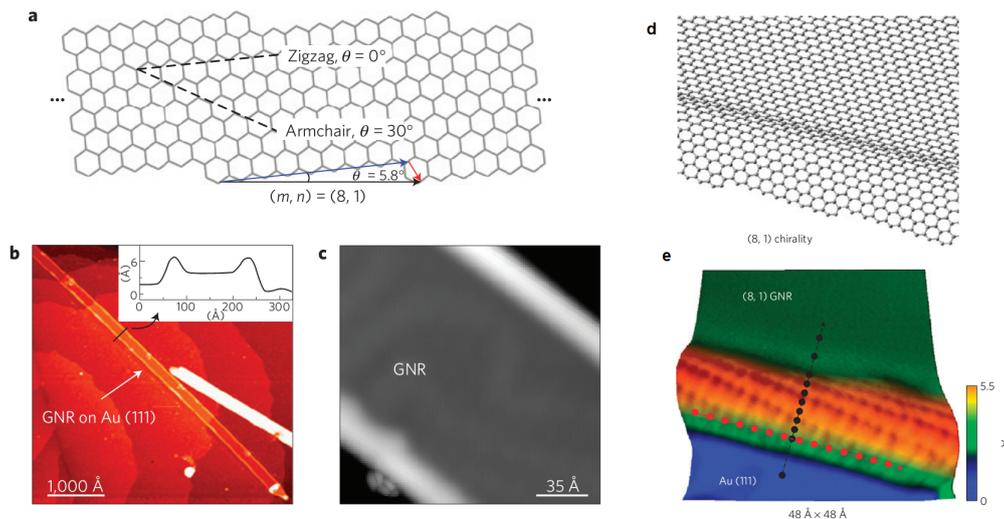


Figura 5: Representação esquemática de GNRs (8,1). (a) vetor quiral (n,m) ligando sítios cristalograficamente equivalentes ao longo da borda, que define a orientação da borda GNR (flecha preta). A flecha azul e vermelha são as projeções do vetor (8,1) nos vetores da base da rede de grafeno. (b) Imagem STM de uma monocamada de GNR em Au(111) à temperatura ambiente. (c) Imagem STM de alta resolução à $T=7\text{K}$. (d) Modelo estrutural de uma borda GNR (8,1) e (e) topografia atômica de uma borda de GNR (8,1). Figura retirada de Tao *et. al.*[8].

O magnetismo em materiais de carbono tem chamado muita a atenção para futuras aplicações na área da spintrônica. Enquanto, o grafeno ideal não é magnético, uma grande variedade de nanoestruturas de grafeno exibem vários cenários de magnetismo [16]-[20]. O magnetismo de bordas de grafeno zigzag é afetado pela presença de outro tipo de bordas e defeitos. Estudos detalhados de formas regulares, tal como nanopontos poligonais e nanofitas, como também de nanoestruturas com formas irregulares, concluem que o magnetismo em bordas zigzag é muito robusto [17]. Outra característica interessante das ZGNRs é que as propriedades magnéticas podem ser controladas por campos elétricos externos. Esta idéia foi introduzida por Son *et. al.* [21] quem previu que a aplicação de um campo elétrico transversal à ZGNR induz uma semi-metalicidade (“half metallicity”), a qual refere-se à coexistência de um estado metálico para elétrons com uma orientação de spin e um estado isolante para elétrons com spin oposto.

Excitações transversais devido a momentos magnéticos localizados na borda de ZGNRs têm sido estudadas ultimamente [22],[23]. Em sistemas ferromagnéticos, os spins vizinhos estão acoplados por meio da interação de troca (exchange). As excitações do sistema de spin correspondem a precessões coletivas em torno da posição de equilíbrio. A excitação de menor energia é o modo uniforme, no qual os spins precessionam com a mesma fase mantendo-se paralelos uns aos outros, como podemos observar na figura 6(a). Devido a

interação entre os spins, o sistema tem também modos coletivos nos quais a fase de precessão varia no espaço. Estes modos coletivos são chamados de ondas de spin. A figura 6(b) mostra uma onda de spin, na qual existe uma diferença de fase de 2π , entre o primeiro e último diagrama, correspondendo a um comprimento de onda. O modo uniforme é uma onda de spin com comprimento de onda infinito. À medida que o comprimento de onda diminui, aumenta o ângulo entre spins vizinhos, e por conseguinte aumenta a contribuição da energia de troca para uma energia de excitação.

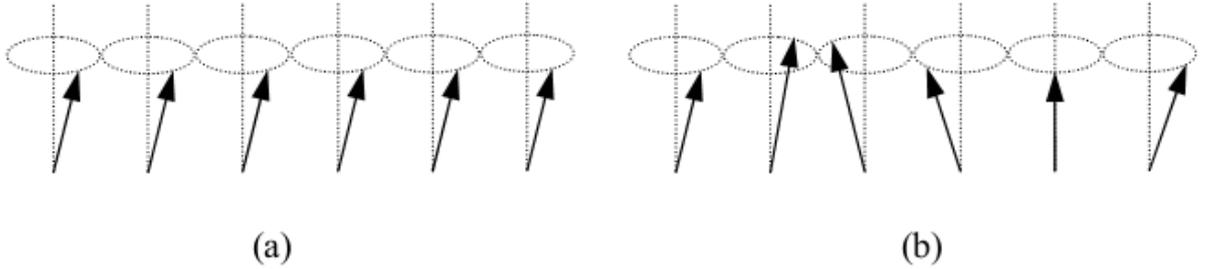


Figura 6: Representação esquemática de um modo uniforme (a) e de uma onda de spin (b) em um sistema ferromagnético.

Uma técnica usada para excitar e detectar ondas de spin em filmes ferromagnéticos é baseada em medidas de ressonância ferromagnética (FMR) [24]. Este experimento consiste em aplicar um campo magnético oscilatório (frequência de micro-ondas) numa amostra situada num campo magnético estático, e observar linhas de absorção ressonantes. O campo magnético oscilatório é aplicado perpendicularmente ao campo estático, de modo que tende a perturbar os spins e desviá-los da posição de equilíbrio. Quando a frequência de radiação se aproxima da frequência do modo uniforme, ocorre uma ressonância e a amostra absorve energia de radiação. A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura fornece informações sobre mecanismos microscópicos de relaxação dos ondas de spin.

ZGNRs são os sistemas que serão estudados neste trabalho de tese. No capítulo 2 examinaremos brevemente as propriedades eletrônicas das ZGNRs e AGNRs. Sabendo que as ZGNRs apresentam uma concentração de estados no nível de Fermi (estados de borda), de acordo com o critério de Stoner estas fitas são ótimas candidatas para apresentar magnetização. Utilizando a aproximação do campo médio a partir de um modelo de tipo Hubbard calculamos o estado fundamental do sistema o qual exibe um ordenamento ferromagnético ao longo da borda e um ordenamento antiferromagnético entre as bordas na direção transversal da fita. No capítulo 3 mostramos os resultados da magnetização para diferentes configurações de fitas. A primeira delas é o caso de ZGNRs infinitas

com diferentes larguras na direção transversal. Estudamos também o comportamento da magnetização para ZGNRs finitas quando estas são ligadas à conectores metálicos. Nos capítulos 4 e 5 estudamos o comportamento das ondas de spin para ZGNRs infinitas e finitas, respectivamente. Neste estudo utilizamos a teoria de resposta linear para calcular a susceptibilidade magnética transversa na aproximação de fases aleatórias (RPA). Analisamos como a dopagem nestes sistema reduz fortemente o tempo de vida das ondas de spin.

2 *Propriedades Eletrônicas de nanofitas de grafeno*

O grafeno consiste numa folha composta por átomos de carbono num arranjo tipo favo de mel (fig. 7a). O átomo de carbono tem seis elétrons, ocupando orbitais atômicos $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os elétrons no orbital $1s^2$ estão fortemente ligados e são chamados de elétrons de caroço e os quatro elétrons restantes são elétrons de valência. Como a diferença de energia entre os níveis $2s$ e $2p$ é pequena comparada com a energia de ligação, as funções de onda destes quatro elétrons podem se misturar, em um processo chamado de hibridização. No caso de sistemas de carbono, como os fulerenos e nanotubos de carbonos, esta hibridização é do tipo sp^2 . A configuração final desta hibridização é dada por 3 orbitais sp^2 e um orbital p (p_z). Os orbitais sp^2 se encontram no plano- xy formando um ângulo de 120° . Estes são chamados de ligações σ e formam ligações covalentes com os seus vizinhos, dando origem à estrutura de rede hexagonal do grafeno. O orbital restante não hibridizado p_z , que é chamado de orbital π , está alinhado na direção z . Elétrons neste orbital são fracamente ligados e podem saltar facilmente entre átomos vizinhos sendo, portanto, relevantes para as propriedades de transporte.

A célula unitária é formada por dois átomos de carbono não equivalentes dispostos em duas sub-redes superpostas identificadas por sub-redes A e B . A célula é definida pelos vetores primitivos \mathbf{a}_1 e \mathbf{a}_2 , que podem ser escritos em coordenadas cartesianas, como:

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)a \quad ; \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a, \quad (2.1)$$

onde $a \approx 1.42\text{Å}$ é a distância entre carbonos primeiros vizinhos. Os vetores da rede recíproca estão dados por:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad ; \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}), \quad (2.2)$$

onde $b = |\mathbf{b}_1| = |\mathbf{b}_2| = \frac{4\pi}{3a}$ é o parâmetro de rede no espaço recíproco. Na primeira zona de Brillouin podemos observar pontos de alta simetria (Γ , K e M) situados no centro, no

vértice e no centro da aresta do hexágono, respectivamente como mostrado na figura 7.

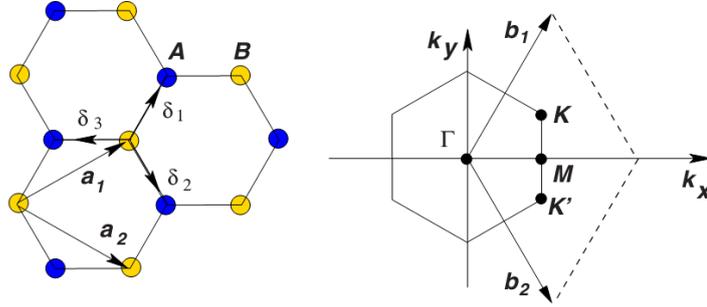


Figura 7: Representação da (a) rede real e (b) rede recíproca do grafeno

2.1 Modelo “tight binding”

A aproximação “tight binding” é utilizada para descrever sistemas nos quais a superposição das funções de onda atômicas é relativamente pequena e tem se revelado uma aproximação muito apropriada para descrever varias propriedades físicas de nanomateriais de carbono [26]. De acordo com o teorema de Bloch a solução da equação de Schrödinger num potencial periódico da rede cristalina tem a seguinte forma:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.3)$$

onde

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.4)$$

Estes elétrons são conhecidos como elétrons de Bloch e possuem uma importante propriedade: os autoestados Ψ da equação de Schrödinger podem ser escolhidos de tal forma que, associado a cada autoestado há um vetor \mathbf{k} tal que Ψ pode ser escrito como o produto de uma onda plana com este vetor de onda \mathbf{k} e uma função que tem a periodicidade da rede, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. Ao transladar a função de onda de um vetor da rede direita, \mathbf{R}_i , a função de onda ganha uma fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i}$:

$$\Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_i} \Psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.5)$$

onde o vetor \mathbf{k} é um número quântico característico da simetria de translação do potencial periódico. As funções de Bloch podem ser escritas como:

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

onde R_i é a posição do átomo e $\phi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ a função de onda atômica no estado j .

As autofunções no sólido $\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ ($j = 1, \dots, n$), onde n é o número de funções de onda de Bloch, são expressas como uma combinação de funções de onda de Bloch $\Phi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ como segue:

$$\Psi_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{j'=1}^n C_{jj'} \Phi_{j'}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (2.7)$$

onde os $C_{jj'}$ são coeficientes a ser determinados. A partir da equação de Schrödinger

$$H\Psi_j = E_j(\mathbf{k})\Psi_j, \quad (2.8)$$

obtemos as matrizes de integral de transferência, $H_{jj'}(\mathbf{k})$, e matrizes de integral de superposição $S_{jj'}(\mathbf{k})$, que são definidas por:

$$H_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | H | \Phi_{j'} \rangle \quad e \quad S_{jj'}(\mathbf{k}) = \langle \Phi_j | \Phi_{j'} \rangle. \quad (2.9)$$

Ao minimizar as autoenergias em função dos coeficientes $C_{ij}(\mathbf{k})$ obtemos a equação secular:

$$\det [H(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k})S(\mathbf{k})] = 0 \quad (2.10)$$

Cálculos de estrutura eletrônica da folha de carbono podem ser bem aproximados a partir do modelo tight binding, principalmente quando estamos interessados na física perto da energia de Fermi. Para aplicar a aproximação devemos levar em conta o fato de que a folha de grafeno contém dois átomos de carbono não equivalentes, A e B , na célula unitária e existe um elétron π por átomo de carbono. Isto gera duas bandas de energia chamadas de bandas π e π^* , ligante e antiligante, na primeira zona de Brillouin. Tendo em conta a eq. (2.9) podemos obter um hamiltoniano matricial 2x2, onde os elementos da diagonal são dados por:

$$\begin{aligned} H_{AA}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \sum_{R_A, R_{A'}} e^{i\mathbf{k}(R_{A'} - R_A)} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{A'}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R_A} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) \rangle = \epsilon_{2p}, \end{aligned} \quad (2.11)$$

onde N é o número de células unitárias no cristal e R_A e $R_{A'}$ são as posições dos átomos A e A' , respectivamente. Os elementos de matriz $H_{AB}(r)$ são obtidos para átomos do tipo A com seu primeiro vizinho de tipo B ,

$$\begin{aligned} H_{AB}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{N} \sum_{R_A, R_B} e^{i\mathbf{k}(R_B - R_A)} \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle \\ &= t(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_1} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_2} + e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_3}) = tf(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (2.12)$$

com t sendo a integral de transferência,

$$t = \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_i) \rangle; (i = 1, 2, 3), \quad (2.13)$$

e onde R_i denota a posição dos primeiros três átomos vizinhos B relativos ao átomo A . No espaço real estas distâncias estão dados por (ver figura 7):

$$\mathbf{R}_1 = \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)a; \quad \mathbf{R}_2 = \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}\right)a; \quad \mathbf{R}_3 = (-1, 0)a. \quad (2.14)$$

Considerando os vetores R_i , podemos calcular a função $f(k)$, definida na equação 2.12,

$$f(\mathbf{k}) = e^{-ik_x a} + 2e^{\frac{ik_x a}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right). \quad (2.15)$$

A matriz de superposição S_{ij} , pode ser calculada por um método similar ao usado para H_{ij} . Assumindo que as funções de onda atômica são normalizadas, $S_{AA} = S_{BB} = 1$, a integral de superposição entre átomos vizinhos A e B é definida por:

$$s = \langle \phi_A(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | \phi_B(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A - \mathbf{R}_i) \rangle. \quad (2.16)$$

Ao calcular os termos da matrizes H e S , obtemos:

$$H = \begin{pmatrix} \epsilon_{2p} & tf(\mathbf{k}) \\ tf^*(\mathbf{k}) & \epsilon_{2p} \end{pmatrix}; \quad S = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf^*(\mathbf{k}) & 1 \end{pmatrix},$$

e resolvendo a equação secular e usando as matrizes H e S , obtemos a expressão para as autoenergias

$$E^\pm(\mathbf{k}) = \frac{\epsilon_{2p} \pm t\sqrt{|f(\mathbf{k})|^2}}{1 \pm s\sqrt{|f(\mathbf{k})|^2}}. \quad (2.17)$$

Os parâmetros t e s podem ser encontrados por ajustes experimentais ou cálculos de primeiros princípios. Normalmente, se define $\epsilon_{2p} = 0$, se considera a matriz de hopping t entre 2.5 e 3.0 eV e s abaixo de 0.1 [26]. No trabalho de tese utilizaremos $\epsilon_{2p} = s = 0$ e $t = 2.6eV$. Portanto, nesta aproximação tight binding a estrutura eletrônica da folha de grafeno é dada por:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right)}, \quad (2.18)$$

onde o sinal positivo se aplica à banda superior π^* (antiligante) e o sinal menos à banda inferior π (ligante). As bandas de valência e condução são degeneradas nos pontos K , que é onde passa o nível de Fermi. Como há dois elétrons por célula unitária, estes dois elétrons π ocupam completamente a banda de valência. A figura 8 mostra a relação de dispersão do grafeno e um “zoom” da relação perto da energia de Fermi, exibindo uma relação linear do cone de Dirac. A partir de cálculos da densidade de estados eletrônicos pode-se mostrar que a densidade de estados no nível de Fermi é zero, e portanto, a folha de grafeno bidimensional é um semiconductor de gap nulo.

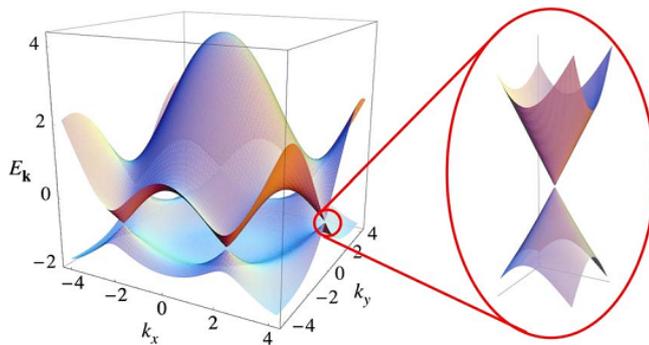


Figura 8: Relação de dispersão do grafeno

2.2 Função de Green de uma partícula

As funções de Green podem ser definidas como soluções de uma equação diferencial não homogênea [27]:

$$[z - H(\mathbf{r})] G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.19)$$

onde $z = \omega + i\eta$ é uma variável complexa. O operador H tem um conjunto completo de autofunções, tal que:

$$H(\mathbf{r})\phi_n(\mathbf{r}) = \omega_n\phi_n(\mathbf{r}). \quad (2.20)$$

As autofunções $\{\phi_n\}$ são consideradas ortonormais e obedecem a relação de completudeza, que pode ser escrita na notação de Dirac como:

$$\langle\phi_n|\phi_m\rangle = \delta_{nm} \quad ; \quad \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = 1. \quad (2.21)$$

Nesta representação de Dirac a função de Green da eq. (2.19) é dada por

$$G(z) = \frac{1}{z - H}. \quad (2.22)$$

Multiplicando a equação anterior pela relação de completudeza temos:

$$G(z) = \frac{1}{z - H} \sum_n |\phi_n\rangle\langle\phi_n| = \sum_n \frac{|\phi_n\rangle\langle\phi_n|}{z - \omega_n}, \quad (2.23)$$

que na representação das posições pode ser escrita como:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', z) = \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r}')}{z - \omega_n}. \quad (2.24)$$

Como H é um operador Hermítico, todos os autovalores $\{\omega_n\}$ são reais; G é uma função analítica no plano complexo z , exceto sobre o eixo real que correspondem aos autovalores de H . A função de Green G exibe polos na posição dos autovalores discretos de H . Se $z = \omega$, onde ω pertence ao espectro contínuo de H , G não é bem definido nos polos. Com o intuito de eliminar esta divergência define-se G através de um mecanismo limite no plano complexo, adicionando uma parte complexa na energia ω , dada por $\eta \rightarrow 0^+$, e

$$G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega \pm i\eta), \quad (2.25)$$

onde G^+ e G^- são as funções de Green avançada e retardada, respectivamente. Utilizando a relação de Cauchy:

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\eta} = P \left(\frac{1}{x} \right) \mp i\pi\delta(x), \quad (2.26)$$

onde P representa a valor principal, podemos reescrever os termos diagonais das funções

de Green retardada e avançada, na representação espectral como:

$$\begin{aligned} G^\pm(\mathbf{r}, \mathbf{r}, \omega) &= \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \sum_n \frac{\phi_n(\mathbf{r})\phi_n^*(\mathbf{r})}{\omega \pm i\eta - \omega_n} \\ &= P \left[\frac{\sum_n |\phi_n(\mathbf{r})|^2}{\omega - \omega_n} \right] \mp i\pi \sum_n \delta(\omega - \omega_n) |\phi_n(\mathbf{r})|^2, \end{aligned} \quad (2.27)$$

cujo traço fornece a relação,

$$\text{Tr} [G^\pm(\omega)] = P \left[\frac{1}{\omega - \omega_n} \right] \mp i\pi \sum_n \delta(\omega - \omega_n). \quad (2.28)$$

A quantidade $\sum_n \delta(\omega - \omega_n)$ corresponde a densidade de estados (DOS) na energia ω e portanto, da eq. (2.28), obtemos a densidade de estados em termos da função de Green:

$$\rho(\omega) = \mp \frac{1}{\pi} \text{ImTr}\{G^\pm(\omega)\}. \quad (2.29)$$

2.3 Equação de Dyson

Entre outras aplicações, podemos mencionar que as funções de Green são úteis para obter soluções de sistemas perturbados. O hamiltoniano H pode ser separado numa parte sem perturbação, H_0 , e uma perturbação V , como

$$H = H_0 + V. \quad (2.30)$$

Podemos definir as funções de Green $g(z)$ e $G(z)$ correspondentes a H_0 e H , respectivamente, como

$$g(z) = [z - H_0]^{-1}, \quad (2.31)$$

$$G(z) = [z - H]^{-1} = [z - H_0 - V]^{-1}. \quad (2.32)$$

O objetivo é expressar a função de Green G associada ao hamiltoniano H em termos da função de Green não perturbada e o potencial V , ou seja,

$$\begin{aligned} [z - H_0 - V]G &= I \\ [z - H_0]G &= I + VG \\ G &= g + gVG. \end{aligned}$$

A expressão anterior é chamada de equação de Dyson e pode ser escrita na forma matricial como:

$$\begin{aligned}\langle i|G|j\rangle &= \langle i|g|j\rangle + \sum_{m,n} \langle i|g|m\rangle \langle m|V|n\rangle \langle n|G|j\rangle \\ G_{ij} &= g_{ij} + \sum_{mn} g_{im} V_{mn} G_{nj}\end{aligned}\quad (2.33)$$

No modelo de ligações fortes g_{ii} representa a função de Green local atômica e G_{ij} o propagador entre os sítios i e j . O potencial V_{ij} representa a interação entre sítios primeiros vizinhos da rede.

2.4 Dizimação no espaço real

Nesta seção vamos fazer uso das equações de Dyson recém descritas para apresentar um método bastante utilizado no cálculo de propriedades eletrônicas em diferentes sistemas da física da matéria condensada. Como estamos interessados nas propriedades eletrônicas e magnéticas das GNRs, vamos explicar como é possível adotar técnicas de renormalização no espaço real para descrever estes sistemas, utilizando o formalismo das funções de Green. Existem dois tipos de borda de grafeno: bordas zigzag e armchair. Na figura 9 podemos observar que se cortamos a folha de grafeno ao longo da direção x produziremos uma ZGNR (fig.9a), mas se cortamos na direção y , obtemos uma AGNR (fig. 9b). Vamos agora definir a largura da fita de grafeno com o número N , onde N representa o número de átomos de carbono na célula unitária. Uma grande diferença na estrutura eletrônica é gerada pelas diferentes naturezas dos dois tipos de borda. Em particular vamos exemplificar com o caso de uma nanofita de grafeno com bordas do tipo zigzag. É interessante usar a cadeia linear, estritamente unidimensional, representada na parte superior esquerda da figura 9 como referência. Ao se passar das cadeias para as fitas, os elementos de hopping simples (escalares) representados por T e T^\dagger entre sítios primeiros vizinhos da cadeia, passam a ser escritos em forma matricial, com T_{ij} representando as matrizes de hopping entre as células unitárias, marcadas por linhas tracejadas na figura, e entre átomos da mesma célula unitária. No caso $l = i$, $T_{il} = T_{ii}$, esta matriz representa a ligação entre átomos pertencentes a uma mesma célula de uma nanofita. Como todas as células são idênticas no caso perfeito e os hopping entre elas são os mesmos, podemos escrever que $T_{ii} = T_{00}$, $T_{i,i+1} = T$, $T_{i,i-1} = T^\dagger$ e $g_{ii} = g_{00}$ é uma matriz diagonal cujos elementos são dados por $g_{00} = 1/\omega$. Para calcular a função de Green de uma fita zigzag, usamos o fato que a célula unitária disposta na posição 0 está conectada à duas outras

células, à esquerda($\bar{1}$) e à direita(1), e portanto a função de Green é dada por:

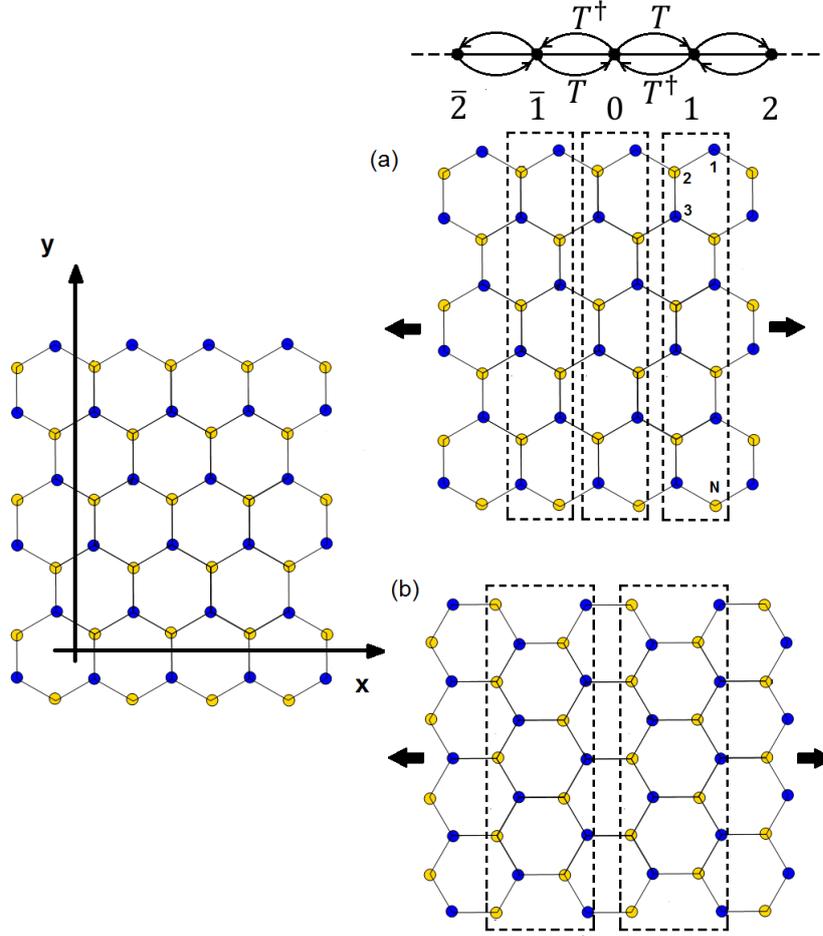


Figura 9: Representação esquemática da nanofita infinita de grafeno de borda zigzag (a) e de bordas armchair(b).

$$\begin{aligned}
 G_{00} &= g_{00} + g_{00}T_{00}G_{00} + g_{00}T_{01}G_{10} + g_{00}T_{0\bar{1}}G_{\bar{1}0} \\
 &= g_{00} + g_{00}T_{00}G_{00} + g_{00}TG_{10} + g_{00}T^\dagger G_{\bar{1}0}.
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

Agora, calculamos G_{10} e $G_{\bar{1}0}$,

$$\begin{aligned}
 G_{10} &= g_{11}T_{11}G_{10} + g_{11}T_{10}G_{00} + g_{11}T_{12}G_{20} \\
 &= g_{00}T_{00}G_{10} + g_{00}T^\dagger G_{00} + g_{00}TG_{20}.
 \end{aligned} \tag{2.35}$$

e

$$\begin{aligned} G_{\bar{1}0} &= g_{\bar{1}\bar{1}}T_{\bar{1}\bar{1}}G_{\bar{1}0} + g_{\bar{1}\bar{1}}T_{\bar{1}0}G_{00} + g_{\bar{1}\bar{1}}T_{\bar{1}\bar{2}}G_{\bar{2}0} \\ &= g_{00}T_{00}G_{\bar{1}0} + g_{00}TG_{00} + g_{00}T^\dagger G_{\bar{2}0}. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Definindo as funções de Green renormalizadas por $g = (1 - g_{00}T_{00})^{-1}g_{00}$, podemos escrever as equações anteriores da forma,

$$\begin{aligned} G_{00} &= g + gTG_{10} + gT^\dagger G_{\bar{1}0} \\ G_{10} &= gT^\dagger G_{00} + gTG_{20} \\ G_{\bar{1}0} &= gTG_{00} + gT^\dagger G_{\bar{2}0}. \end{aligned} \quad (2.37)$$

substituindo G_{10} e $G_{\bar{1}0}$ em G_{00} obtemos:

$$G_{00} = g_R + g_RT_R G_{20} + g_RT_R^\dagger G_{\bar{2}0}, \quad (2.38)$$

onde definimos a função de Green e os hoppings renormalizados por,

$$\begin{aligned} g_R &= (1 - gTgT^\dagger - gT^\dagger gT)^{-1}g \\ T_R &= TgT \\ T_R^\dagger &= T^\dagger gT^\dagger. \end{aligned} \quad (2.39)$$

A eq. (2.38) pode ser generalizadas para os sítios pares já que em cada etapa do processo de dizimação eliminamos metade dos sítios. Desta forma podemos escrever,

$$G_{jj} = g_R + g_RT_R G_{j+2,j} + g_RT_R^\dagger G_{j-2,j}, \quad j = 0, 2, 4, 6, \dots \quad (2.40)$$

A medida que $N \rightarrow \infty$ o sítio central $i = 0$ se desacopla de seus vizinhos mais próximos já que $T_R \rightarrow 0$. Desta forma G_{jj} converge para g_{R^N} , que representa a função de Green do sistema renormalizado e o processo pode ser interrompido.

2.5 Sistema semi-infinito

O cálculo de funções de Green de sistemas semi-infinitos é sempre bastante interessante já que um sistema infinito pode ser descrito por uma parte central finita conectada à direita e à esquerda por sistemas semi-infinitos, fazendo o papel de “leads” metálicos em

dispositivos de transporte eletrônico. Outro exemplo é quando desejamos estudar problemas de superfície como, algumas camadas de grafeno depositadas sobre algum substrato. Desta forma apresentamos nesta seção o cálculo de funções de Green de sistemas semi-infinitos e como podemos utilizar esta função para tratar sistemas infinitos e calcular propriedades eletrônicas e magnéticas desses sistemas.

Por meio do método de dizimação calculamos a função de Green superficial da fita zigzag semi-infinita. Como veremos, este sistema ainda apresenta um comportamento metálico.

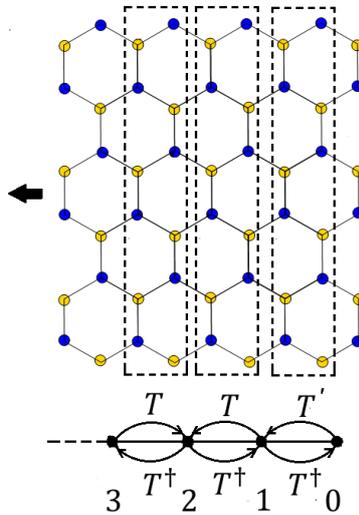


Figura 10: Representação esquemática da superfície (contato da esquerda)

Devemos levar em conta que o “sítio” (linha) da superfície tem apenas um “sítio” vizinho, enquanto os “sítios” internos (“bulk”) tem dois sítios primeiros vizinhos. Portanto, a função de Green local na borda g_{00}^* e o hopping da borda $T_{01} = T'$ podem ser considerados inicialmente diferentes [28], tal como esta representado na fig. 10. Para $i \neq 0$ vamos considerar a função de Green local equivalentes $g_{ii} = g_{00}$. Levando em conta estas considerações a função de Green na posição 0 esta dada por:

$$\begin{aligned} G_{00} &= g_{00}^* + g_{00}^* T_{00} G_{00} + g_{00}^* T_{01} G_{10} \\ &= g_{00}^* + g_{00}^* T_{00} G_{00} + g_{00}^* T' G_{10}, \end{aligned} \quad (2.41)$$

definindo a função de Green renormalizada $g^* = (1 - g_{00}^* T_{00})^{-1} g_{00}^*$ podemos escrever as equações anteriores da forma

$$G_{00} = g^* + g^* T' G_{10}, \quad (2.42)$$

e tendo em conta a função de green G_{10} calculada no bulk com a renormalização g obtemos:

$$\begin{aligned} G_{10} &= g_{11}T_{10}G_{00} + g_{11}T_{11}G_{10} + g_{11}T_{12}G_{20} \\ &= g_{00}T^\dagger G_{00} + g_{00}T_{00}G_{10} + g_{00}TG_{20} \\ &= gT^\dagger G_{00} + gTG_{20}, \end{aligned} \quad (2.43)$$

onde $g = (1 - g_{00}T_{00})^{-1}g_{00}$ é a função de Green renormalizada. Substituindo a eq. (2.43) na eq. (2.42) e definindo as novas funções renormalizadas $g_R = (1 - g^*T'gT^\dagger)^{-1}g^*$ e $T'_R = T'gT$ obtemos:

$$G_{00} = g_R + g_RT'_R G_{20}. \quad (2.44)$$

Desta forma estamos dizimando o “sítio” 1. Seguindo o mesmo procedimento utilizado para calcular G_{10} , vamos calcular a função de Green G_{40}, G_{30} e G_{50}

$$G_{40} = gT^\dagger G_{30} + gTG_{50} \quad (2.45)$$

$$G_{30} = gT^\dagger G_{20} + gTG_{40} \quad (2.46)$$

$$G_{50} = gT^\dagger G_{40} + gTG_{60}. \quad (2.47)$$

Observa-se que podemos escrever G_{40} em termos de G_{20} e G_{60} , através da substituição das equações (2.46) e (2.47) na equação (2.45), ou seja,

$$G_{40} = g_R^* T_R^\dagger G_{20} + g_R^* T_R G_{60}, \quad (2.48)$$

onde definimos:

$$g_R^* = (1 - gT^\dagger gT - gTgT^\dagger)^{-1}g \quad (2.49)$$

$$T_R^\dagger = T^\dagger gT^\dagger \quad (2.50)$$

$$T_R = TgT \quad (2.51)$$

A eq. (2.48) pode ser generalizada para sítios pares e para $j \neq 0$ como

$$G_{j0} = g_R^* T_R^\dagger G_{j-2,0} + g_R^* T_R G_{j+2,0}, \quad j = 2, 4, 6, 8, \dots \quad (2.52)$$

Podemos também generalizar o processo de dizimação da equação 2.44 e 2.52 da

seguinte forma:

$$G_{00} = g_{R^N} + g_{R^N} T'_{R^N} G_{2^N 0} \quad (2.53)$$

$$G_{j0} = g_{R^N}^* T_{R^N}^\dagger G_{j-2^N,0} + g_{R^N}^* T_{R^N} G_{j+2^N,0}, \quad j = 2^N \quad (2.54)$$

Quando $N \rightarrow \infty$, o sítio $i = 0$ estará desacoplado de seus vizinhos mais próximos e portanto, g_{R^N} converge para um certo valor e $G_{00} \rightarrow g_{R^N}$, chamada função de Green superficial. Desta forma a função de Green de superfície da fita zigzag é calculada. Um procedimento análogo pode ser usado para se calcular a função de Green de superfície de uma nanofita armchair.

2.6 Fita finita ligada a contatos semi-infinitos

Nesta seção calculamos a função de Green para uma região finita conectada a ambos lados à conectores semi-infinitos. O sistema é dividido em três partes, como é mostrado na fig. 11: o conector esquerdo(L), o conector direito(R) e uma região central(C). O Hamiltoniano, em forma matricial, se divide em submatrizes como segue:

$$H = \begin{pmatrix} H_L & V_{LC} & 0 \\ V_{CL} & H_C & V_{CR} \\ 0 & V_{RC} & H_R \end{pmatrix},$$

com H_C representando o Hamiltoniano do dispositivo e H_R e H_L os Hamiltonianos dos contactos direito e esquerdo, respectivamente. V_{LC} e V_{RC} representam os acoplamentos entre os contactos esquerdo e direito com a região central e V_{CL} e V_{CR} os conjugados hermetianos.

O operador da função de Green definida como:

$$(E - H)G(E) = 1, \quad (2.55)$$

pode ser dividida em submatrizes como:

$$G = \begin{pmatrix} G_L & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CL} & G_C & G_{CR} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_R \end{pmatrix}.$$

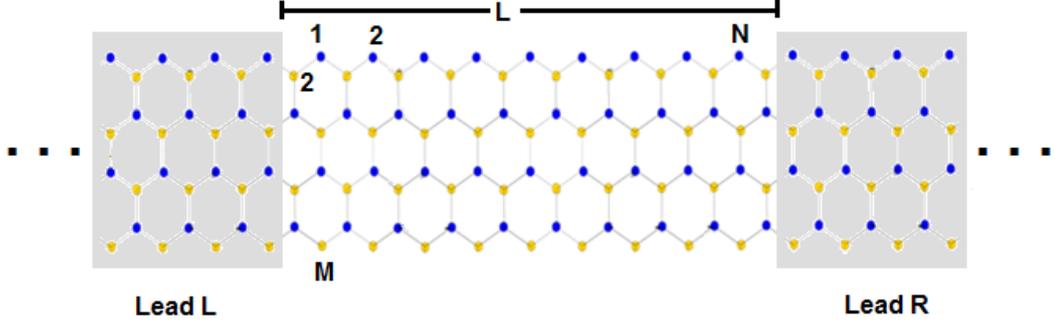


Figura 11: Representação esquemática de uma nanofita zigzag finita com M átomos na direção vertical e N átomos ao longo da direção longitudinal. Nanofitas de grafeno semi-infinitas são considerados como conectores metálicos acopladas à esquerda e direita da fita finita.

Substituindo as matrizes H e G na eq. (2.55) obtemos:

$$\begin{pmatrix} E - H_L & -V_{LC} & 0 \\ -V_{CL} & E - H_C & -V_{CR} \\ 0 & -V_{RC} & E - H_R \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_L & G_{LC} & G_{LR} \\ G_{CL} & G_C & G_{CR} \\ G_{RL} & G_{RC} & G_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(E - H_L)G_{LC} - V_{LC}G_C = 0 \quad (2.56)$$

$$-V_{CL}G_{LC} + (E - H_C)G_C - V_{CR}G_{RC} = 1 \quad (2.57)$$

$$-V_{RC}G_C + (E - H_R)G_{RC} = 0 \quad (2.58)$$

A partir das equações (2.56) e (2.58) temos $G_{LC} = G_L V_{LC} G_C$ e $G_{RC} = G_R V_{RC} G_C$. Substituindo estas duas equações na eq. (2.57) obtemos a equação de Green do dispositivo que é dado por:

$$G_C(E) = [E - H_C - \Sigma^L(E) - \Sigma^R(E)]^{-1}, \quad (2.59)$$

onde

$$\begin{aligned} \Sigma^L(E) &\equiv V_{CL} g_L(E) V_{LC} \\ \Sigma^R(E) &\equiv V_{CR} g_R(E) V_{RC}, \end{aligned} \quad (2.60)$$

são as auto-energias dos conectores $\Sigma^{L,R}$, que descrevem o efeito dos conectores na estrutura eletrônica do dispositivo. Eles podem ser calculados a partir da função de Green de superfície do conector isolado semi-infinito esquerdo e direito, $g_L(E) = (E - H_L)^{-1}$ e

$g_R(E) = (E - H_R)^{-1}$, respectivamente.

Como podemos observar no esquema de dispositivo apresentado na figura 11 os conectores metálicos utilizados, para calcular as diferentes propriedades que estudaremos nesta tese, são ZGNRs semi-infinitas. Na seção anterior foi calculada a função de Green destas nanofitas semi-infinitas. Com esta informação podemos calcular a função de Green do dispositivo.

2.7 Fita zigzag e armchair

Cálculos de energia da estrutura de bandas baseados em modelos tight binding [10]-[12] e primeiros princípios [21],[25] têm sido realizados para GNRs. Como estudamos na seção anterior, podemos obter a densidade de estados da ZGNRs e AGNRs e observar uma característica importante que diferencia as duas fitas. Para o caso das ZGNRs a estrutura eletrônica exibe bandas quase planas no nível de Fermi, o que contribui com um pico bem pronunciado na densidade de estados em $E_f = 0$ (ver fig. 12a). Estes estados são fortemente localizados nos sítios das bordas zigzag e a amplitude dos estados decai exponencialmente a medida que se desloca para o interior da fita, como podemos observar no diagrama de contorno (fig. 12b) para uma fita de 8 átomos de largura, correspondente a energia $E = E_F = 0$. Neste diagrama são apresentadas densidades de estados locais da nanofita descrita. O estado de alta DOS no nível de Fermi é responsável pelo surgimento de momentos magnéticos em sistemas metálicos como será discutido na seção 3.2, quando discutiremos o critério de Stoner e o porque momentos magnéticos aparecem nas bordas para diferentes valores do parâmetro de Hubbard.

Por outro lado, as fitas com bordas armchair podem se comportar como sistemas metálicos ou semicondutores dependendo da largura. Para estas fitas existem três tipos de famílias para determinadas larguras $N_a = 3p, 3p + 1$ e $3p + 2$ (onde p é um número positivo e N_a é o número de linhas de dímeros perpendiculares à direção da largura). Para o caso $N_a = 3p + 1$, a fita tem um comportamento metálico quando é tratada no modelo tight binding simples. O trabalho de Son *et. al.* [25] apresenta uma comparação para o valor de gap obtido no modelo tigh binding e nos cálculos DFT, e reporta que todas as famílias de fitas armchair são semicondutoras, com uma energia do gap diminuindo inversamente com a largura.

Para exemplificar, apresentamos na figura 13, os resultados de DOS de uma AGNR para a família $3p$, usando $N_a = 12$ átomos de largura. Esta nanofita apresenta um

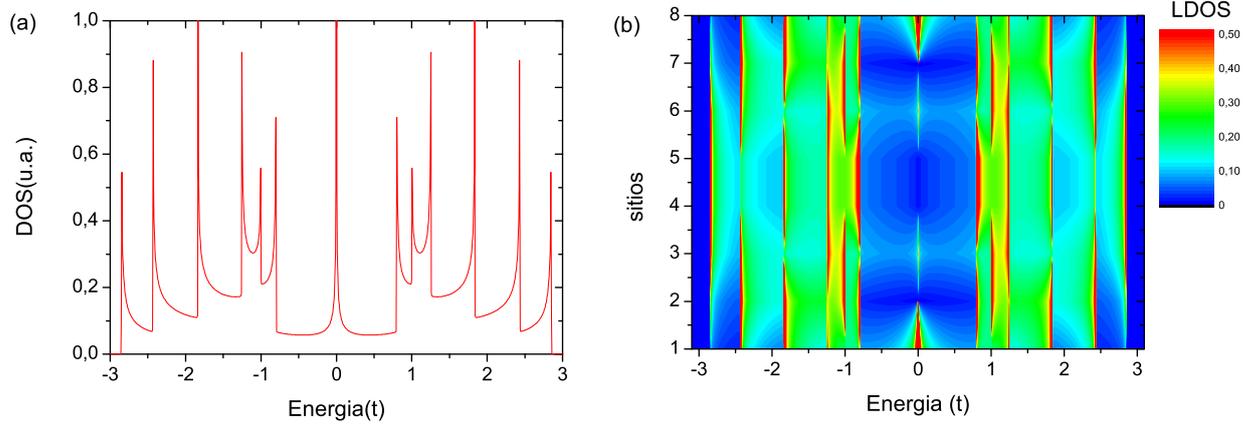


Figura 12: Densidade de estados total (a) e local (b) em função da energia para uma fita infinita com 8 átomos de largura.

gap de energia bem definido. A ausência de estados no nível de Fermi não favorece a magnetização do sistema e por esse motivo nos capítulos seguintes trabalharemos apenas com fitas zigzag.

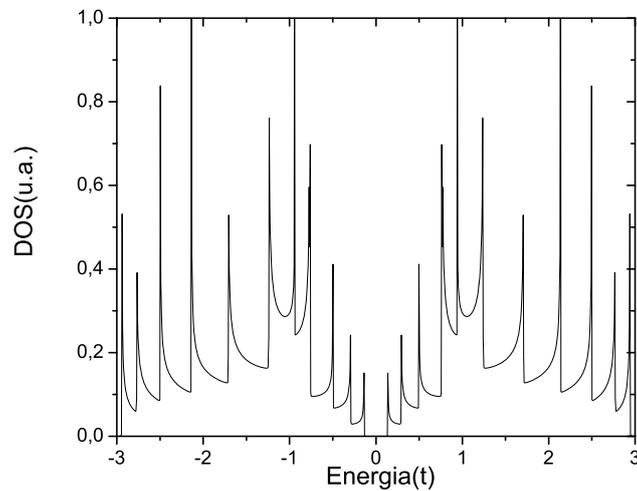


Figura 13: Densidade de estados total em função da energia para uma fita infinita armchair com 12 átomos de largura.

Devido ao efeito de confinamento na direção transversal da fita, os estados de borda dependem fortemente da largura da fita. Portanto, esses estados são mais relevantes quando a largura da fita é pequena. A medida que a largura da fita é incrementada a densidade de estados no nível de Fermi é cada vez menor. No limite $N \rightarrow \infty$ devemos obter o caso do grafeno com a DOS igual a zero no nível de Fermi, como podemos observar

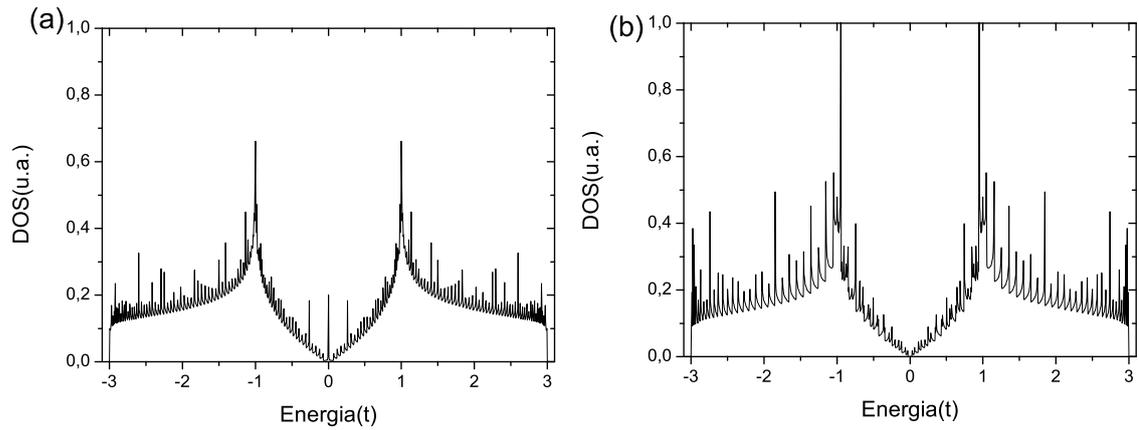


Figura 14: Densidade de estados total para uma fita zigzag (a) e armchair (b) com 60 átomos de largura.

nas figuras 14 (a) e (b), onde apresentamos a densidade de estados para ZGNR e AGNR com largura de 60 átomos. Quando a largura das fitas tende ao infinito, reproduzimos o perfil da densidade de estados da folha de grafeno, apresentada na figura 15

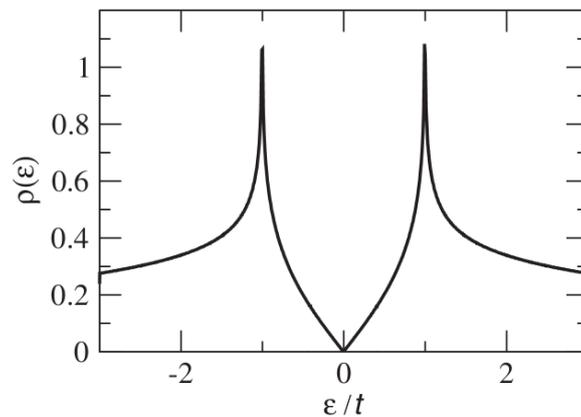


Figura 15: Densidade de estados por célula unitária em função da energia. Figura retirada de Castro Neto *et. al.*[5]

3 *Propriedades Magnéticas de nanofitas de grafeno*

Em metais de transição como *Fe*, *Co* e *Ni* os elétrons responsáveis pelas propriedades magnéticas participam da superfície de Fermi [38]. Estes elétrons são itinerantes e suas funções de onda são deslocalizadas. A natureza deslocalizada da função de onda é devido à possibilidade dos elétrons se movimentarem livremente no cristal (processo de hopping). É esta característica que distingue magnetismo itinerante do magnetismo devido a momentos localizados, como no caso de isolantes. Neste último sistema a função de onda eletrônica localizada não participa na superfície de Fermi dando origem a momentos magnéticos localizados. O ponto de partida para se tratar um sistema itinerante é levar em conta a interação elétron-elétron. Normalmente, usamos uma aproximação do tipo campo médio que nos permita encontrar o estado fundamental que é determinado pelo valor da magnetização. Para isso devemos ter claro quando os sistemas metálicos apresentam magnetização dada pelo critério de Stoner e como a magnetização pode ser calculada através de um método auto-consistente. Esses dois aspectos serão abordados nas seções 3.2 e 3.3, respectivamente.

3.1 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard contém os ingredientes básicos para a descrição de um sistema itinerante e interagente. Em 1963 J. Hubbard [29] propôs este modelo para descrever o efeito de correlações entre elétrons da camada *d* parcialmente cheia, em metais de transição, nos quais a interação coulombiana entre os elétrons *d* é fortemente blindada pelos elétrons *sp* resultando numa interação efetiva de curtíssimo alcance (intra-sítio). O hamiltoniano de Hubbard está dado pela expressão:

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} = H_{cin} + H_{int}, \quad (3.1)$$

onde o primeiro termo H_{cin} corresponde à energia cinética que descreve o movimento dos elétrons no potencial definido pela rede periódica e H_{int} é o termo de interação elétron-elétron. t_{ij} são as integrais de transferência ($i \neq j$) e energia intra-sítio ($i = j$), $c_{i\sigma}^\dagger$ cria um elétron no sítio i com spin σ e $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ é o operador número de ocupação. Nesta tese consideramos apenas hopping entre primeiros vizinhos. O segundo termo adiciona uma energia U , que é definida como parâmetro de Hubbard, quando um sítio é ocupado por dois elétrons. O parâmetro U define a magnitude de repulsão de Coulomb intra-sítio.

3.2 Critério de Stoner

O critério de Stoner procura explicar o fato de alguns metais de transição apresentarem propriedades magnéticas e outros não. Para uma fase não magnética temos $n_\uparrow = n_\downarrow = n_0$. O custo energético de inverter os spins de alguns elétrons com spin \downarrow para a banda de spin \uparrow pode ser analisado. Levando em conta o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons com um spin determinado ocuparão estados desocupados por cima da energia de Fermi, diminuindo assim a interação coulombiana e incrementando a energia cinética total. A competição entre esses dois efeitos é que vai determinar a estabilidade do estado não magnético. O número de elétrons promovidos δn com energia compreendida no intervalo $\delta\epsilon$ é dado por:

$$\delta n = \rho(\epsilon)\delta\epsilon, \quad (3.2)$$

onde $\rho(\epsilon)$ é a densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi com um dado spin. A energia cinética ganha nesta transferência pode ser escrita como:

$$\Delta K \approx \delta n \delta\epsilon = \rho(\epsilon)(\delta\epsilon)^2. \quad (3.3)$$

Por outro lado, a variação da energia coulombiana, depois de aumentar o número de elétrons com spin \uparrow e diminuir o número de elétrons com spin \downarrow é:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_f - U_i \\ &= U(n_0 + \delta n)(n_0 - \delta n) - Un_0^2 \\ &= -U\delta^2 n = -U\rho^2(\epsilon)(\delta\epsilon)^2. \end{aligned} \quad (3.4)$$

A variação da energia total devido a transferência é dada, então, por

$$\Delta\epsilon_T = \Delta K + \Delta U = \rho(\epsilon)(\delta\epsilon)^2 - U\rho^2(\epsilon)(\delta\epsilon)^2 = \rho(\epsilon)(\delta\epsilon)^2[1 - U\rho(\epsilon)]. \quad (3.5)$$

Para $U\rho(\epsilon_F) > 1$ o estado paramagnético é instável já que $\Delta\epsilon_T < 0$, e o estado fundamental deve apresentar $m \neq 0$. Portanto, sistemas com alta interação efetiva elétron-elétron e/ou densidade de estados relativamente grande no nível de Fermi, são bons candidatos à apresentar estado fundamental com ordenamento magnético. No caso particular da ZGNR, que será objeto de estudo neste trabalho, observa-se que ela tem uma grande densidade de estados no nível de Fermi devido a sua estrutura eletrônica plana na energia de Fermi. A consequência imediata é que para valores pequenos de U a fita vai apresentar magnetização nas bordas superior e inferior já que a maior contribuição dos estados no nível de Fermi são dados por estados que se encontram localizados na borda, chamados de estados de borda.

3.3 Aproximação de Hartree-Fock

O Hamiltoniano de Hubbard, apesar de sua aparente simplicidade, não é tão trivial de ser tratado já que cálculos baseados no formalismo das funções de Green mostram que sua solução envolve funções de ordem cada vez mais altas. Portanto, vamos considerar o estado fundamental do sistema dentro da aproximação de Hartree-Fock ou campo médio. Para isto, reescrevemos o operador número como:

$$n_{i\sigma} = \langle n_{i\sigma} \rangle + (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) \equiv \langle n_{i\sigma} \rangle + \delta n_{i\sigma}, \quad (3.6)$$

onde $\langle n_{i\sigma} \rangle$ representa o valor médio que será calculado auto-consistentemente e o termo final $\delta n_{i\sigma}$, representa a flutuação do valor esperado. Os operadores envolvidos no termo de Hubbard podem ser escritos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} n_{i\sigma}n_{i\bar{\sigma}} &= (\langle n_{i\sigma} \rangle + \delta n_{i\sigma})(\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \delta n_{i\bar{\sigma}}) \\ &= \langle n_{i\sigma} \rangle \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{i\sigma} \rangle \delta n_{i\bar{\sigma}} + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \delta n_{i\sigma} + \delta n_{i\sigma} \delta n_{i\bar{\sigma}} \\ &= \langle n_{i\sigma} \rangle \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \langle n_{i\sigma} \rangle (n_{i\bar{\sigma}} - \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle) + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle (n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle) + \delta n_{i\sigma} \delta n_{i\bar{\sigma}} \\ &= \langle n_{i\sigma} \rangle n_{i\bar{\sigma}} + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + \delta n_{i\sigma} \delta n_{i\bar{\sigma}}. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Desprezamos o último termo da equação, dado pelo produto das flutuações, ou seja

$$H = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i (\langle n_{i\sigma} \rangle n_{i\bar{\sigma}} + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle n_{i\sigma} - \langle n_{i\sigma} \rangle \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle). \quad (3.8)$$

Como o último termo é uma constante no hamiltoniano que pode ser redefinida na energia, podemos desconsiderá-lo. Os dois termos que resultam do somatório são iguais e portanto, na aproximação de Hartree-Fock, o hamiltoniano de Hubbard tem a forma:

$$H^{HF} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_{i\sigma} U_i \langle n_{i\sigma} \rangle n_{i\bar{\sigma}}. \quad (3.9)$$

Na equação 3.1 consideramos que cada elétron interage individualmente com elétrons do mesmo sítio, expressado mediante $n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}}$. No hamiltoniano anterior (3.9) o efeito de repulsão coulombiana de elétrons com spin $\bar{\sigma}$ é substituído por um campo efetivo proporcional a $\langle n_{i\sigma} \rangle$. Podemos notar que o hamiltoniano pode ser escrito como $H = H_{\uparrow} + H_{\downarrow}$, ou seja, nesta aproximação as dinâmicas dos spins são descorrelacionadas. O número de ocupação e o momento magnético (em unidades de μ_B) total no sítio i podem ser escritos por

$$n_{T_i} = \langle n_{i\uparrow} \rangle + \langle n_{i\downarrow} \rangle, \quad (3.10)$$

$$m_i = \langle n_{i\uparrow} \rangle - \langle n_{i\downarrow} \rangle, \quad (3.11)$$

de forma que

$$\langle n_{i\uparrow} \rangle = \frac{n_{T_i} + m_i}{2}, \quad (3.12)$$

$$\langle n_{i\downarrow} \rangle = \frac{n_{T_i} - m_i}{2}. \quad (3.13)$$

Reescrevemos então o hamiltoniano na forma:

$$H^{\sigma} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^{\dagger} c_{j\sigma} + \sum_i U_i \frac{n_{T_i} - \sigma m_i}{2} n_{i\sigma}, \quad (3.14)$$

onde $\sigma = \uparrow (\downarrow)$ corresponde ao sinal $+(-)$. Como $n_{i\sigma} = c_{i\sigma}^{\dagger} c_{i\sigma}$, o termo de interação pode ser incluído na energia do sítio $t_{ii} = \epsilon_i^0$ que agora dependerá do spin σ , da forma:

$$\epsilon_i^{\sigma} = \epsilon_i^0 + \frac{n_{T_i}}{2} - \sigma \frac{U_i m_i}{2} = \epsilon_i - \sigma \frac{U_i m_i}{2}, \quad (3.15)$$

onde $\epsilon_i = \epsilon_i^0 + \frac{n_{T_i}}{2}$. O próprio hamiltoniano do sistema, entretanto, depende da mag-

netização do sistema através de um campo efetivo ao qual os elétrons estão submetidos. Este é um exemplo de um problema autoconsistente, que deve ser resolvido por um procedimento iterativo, sob a condição de que o número de partículas no estado fundamental seja constante, independente do valor da magnetização. Ou seja, $n_{T_i} = 1.0$, onde assumimos que estamos trabalhando com o modelo de banda semi preenchida. O número total de ocupação é dado por

$$n_{T_i}(m_i, E_f, \epsilon_i) = \int_{-\infty}^{E_f} d\omega \left[\rho_i^\uparrow(\omega, m_i, \epsilon_i) + \rho_i^\downarrow(\omega, m_i, \epsilon_i) \right], \quad (3.16)$$

e a densidade de estados para elétrons com spin σ é dada por

$$\rho^\sigma(\omega, m_i, \epsilon_i) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{1}{\pi} \text{ImTr} G^\sigma(\omega, m_i, \epsilon_i), \quad (3.17)$$

Com o objetivo de manter a condição de número total de elétrons fixo variamos o ϵ_i , de forma que as densidades de estados dependem agora de ϵ_i e m_i .

3.4 Magnetismo em nanofitas infinitas de grafeno zigzag

Para calcular o estado fundamental do sistema magnético devemos conhecer o valor do parâmetro de Hubbard U . Existem diferentes valores de parâmetros de Hubbard U e hopping t calculados teóricamente que têm sido reportados na literatura. Em cálculos de primeiros princípios, baseados em DFT, estes valores dependem da escolha do funcional de correlação-troca [37]. Com o funcional gradiente-correlação os valores obtidos são $t = 2.5eV$ e $U = 2t$, enquanto na aproximação densidade-local temos $t = 2.5eV$ e $U = 0.9t$. Recentemente, no trabalho de Fedner *et. al.* [30], aparece uma comparação dos resultados obtidos entre a aproximação de campo médio e simulações quânticas de Monte Carlo, para diferentes valores de U , que mostra que os resultados de magnetização são bastante semelhantes a medida que a largura da fita é incrementada. Em nosso trabalho escolhemos o valor de $U = 2.0eV$ motivados pelo fato que este valor de U reproduz muito bem os resultados obtidos por DFT e que tem sido utilizados em muitos trabalhos [35], [36].

Como foi estudado na seção 2.7 a principal contribuição no magnetismo das ZGNRs são os estados que contribuem com uma banda parcialmente plana na energia de Fermi, correspondente a estados localizados nas proximidades da borda. Na solução não magnética, os estados da borda são estendidos ao longo da borda com um decaimento exponencial para o centro da fita [10],[11]. No caso da AGNR estes estados da borda e a banda

plana estão ausentes, portanto, tendo em conta o critério de Stoner estas fitas não vão apresentar magnetização.

A interação elétron-elétron na aproximação de Hartree-Fock conduz a uma polarização de spin nas bordas zigzag e um gap de energia no nível de Fermi. Esta polarização acontece mesmo para uma interação Coulombiana intra atômica muito fraca. As energias do gap em nanofitas zigzag originam-se a partir de potências das subredes escalonadas A e B que resultam do ordenamento magnético. Isto é realizado porque estados de spins opostos em bordas opostas ocupam diferentes subredes, respectivamente. Assim, com o aumento da largura da fita o gap decresce exponencialmente devido à diminuição do overlap entre as duas bordas. Cálculos realizados usando primeiros princípios [25], estudaram a dependência do tamanho do gap de energia com a largura da fita. Na figura 16, apresentamos a DOS para diferentes larguras de fitas considerando uma situação antiferromagnéticas entre as bordas, com $U = 2eV$. Podemos observar claramente como o gap depende da largura da fita.

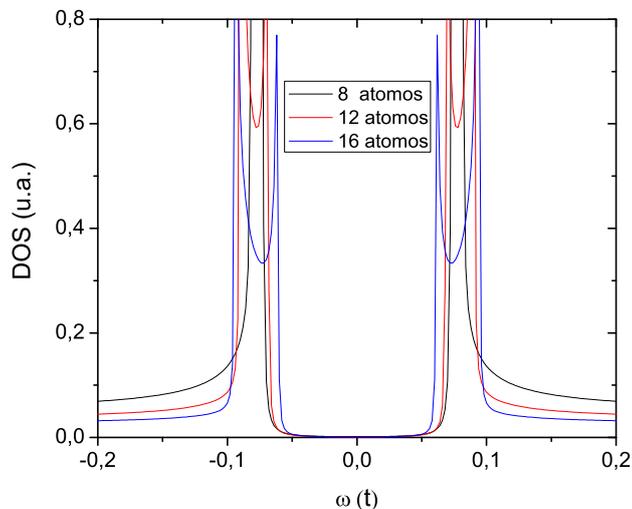


Figura 16: Densidade de estados de ZGNRs para diferentes larguras de fita.

Uma característica interessante das nanofitas de grafeno magnética é que os spins ao longo de cada borda são ferromagneticamente acoplados, mas há um acoplamento antiferromagnético entre as bordas opostas. Este acoplamento é mediado por elétrons de condução e decresce quando a largura da fita é incrementada. Cálculos de primeiros princípios [31] examinaram o acoplamento magnético entre os momentos magnéticos localizados nas bordas. Nesses trabalhos várias configurações de spin na tira zigzag são consideradas: (a) spins ordenados ferromagneticamente nas duas bordas com a mesma

direção de spin, chamadas de solução FM-F; (b) spin ordenados ferromagneticamente em cada borda mas com direção oposta de spin entre as bordas, FM-A ; e (c) spin ordenados antiferromagneticamente em cada borda AF-E, como se pode observar na figura 17. Os resultados indicaram que a configuração ferromagnética de FM-A correspondem ao estado de mais baixa energia. Usando nosso método autoconsistente podemos obter dois tipos de soluções: FM-F e FM-A, dependendo das condições iniciais. Estes resultados são apresentados na figura 18 e se referem a uma ZGNR com 8 átomos de largura.

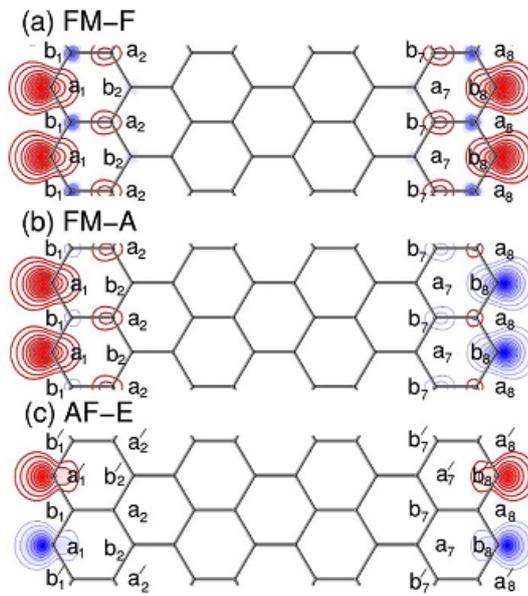


Figura 17: Diagrama de contorno da densidade de spin eletrônica para (a)FM-F, (b)FM-A e (c)AF-E. Figura retirada de Lee *et. al.* [31]

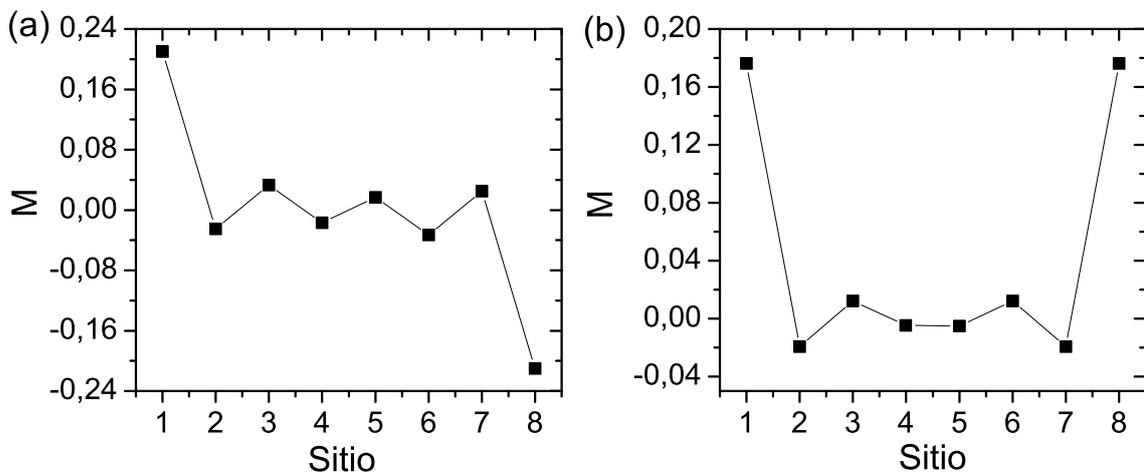


Figura 18: Magnetização por sítio para um fita com 8 átomos de largura para uma configuração (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética entre as bordas.

As figuras 19(a) e 19(b) mostram a densidade de estados correspondentes às duas

configurações. Nota-se claramente, que a configuração ferromagnética é diferente da antiferromagnética, com as duas bandas up e down se cruzando no nível de Fermi, em contraste com o gap da solução antiferromagnética. Estes resultados estão de acordo com os obtidos em diferentes trabalhos [43], [45].

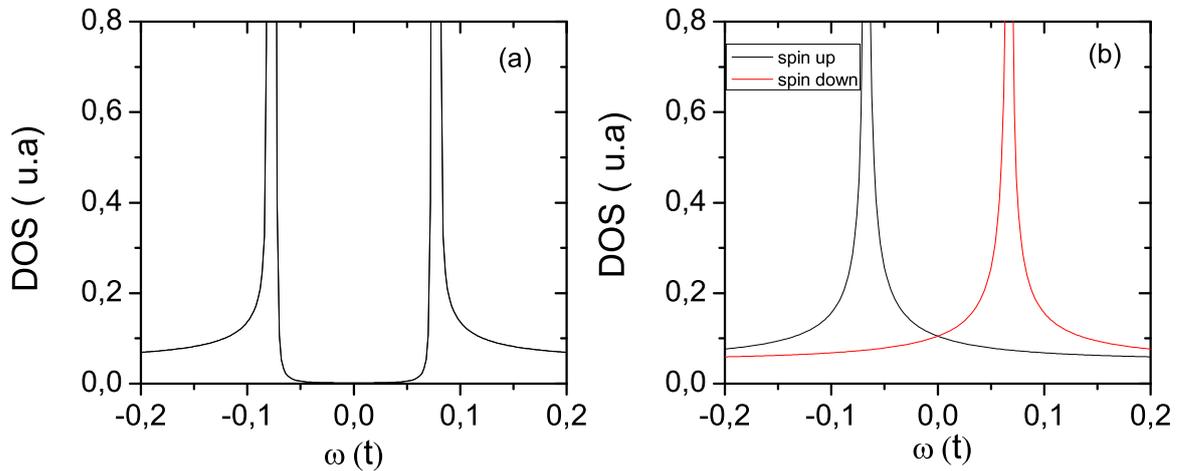


Figura 19: Densidade de estados para um fita com 8 átomos de largura para uma configuração de spin (a) antiferromagnética e (b) ferromagnética entre as bordas.

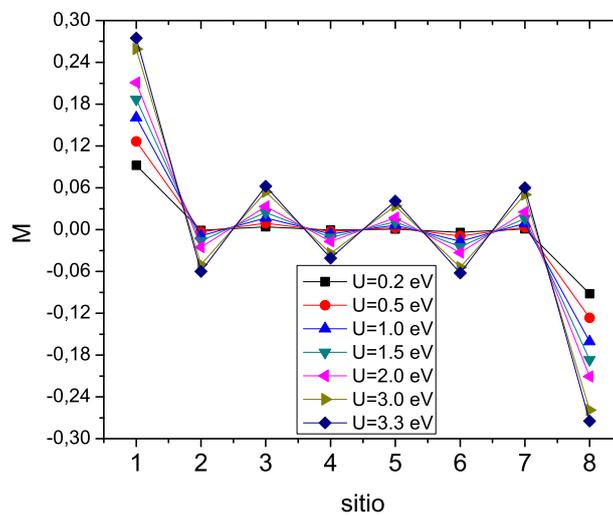


Figura 20: Magnetização por sítio para um fita com 8 átomos de largura com diferentes valores U .

Embora no nosso trabalho usamos um valor de parâmetro de Hubbard $U = 2eV$, seria muito interessante observar o comportamento da magnetização para diferentes valores de U . De acordo com o princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons com o mesmo spin não podem ocupar o mesmo sítio. No entanto, dois elétrons com spins opostos podem ocupar o mesmo sítio, com um custo adicional de energia dada pela energia de Coulomb $U > 0$.

Quando $U/t \ll 1$ a repulsão de Coulomb é fraca e, portanto, a mesma quantidade de elétrons com spin up e down pode coexistir no mesmo sítio da rede, ou seja, a magnetização em cada sítio tende a zero. Por outro lado, quando $U/t \gg 1$ [11],[33], dois elétrons não podem permanecer no mesmo sítio por causa da intensa interação de Coulomb. Nesta situação, os elétrons precisam ter uma quantidade muito grande de energia de hopping para superar a energia de interação coulombiana. Desta forma, os elétrons se polarizam completamente em cada um dos sítios vizinhos. Na figura 20 apresentamos os resultados de magnetização para uma fita de 8 átomos com diferentes valores de U . Para pequenos valores de U observamos o aparecimento de momento magnético nos átomos da borda e praticamente não há momentos magnéticos na parte central da fita. Por outro lado, para interações de Coulomb mais altas, as polarizações dos elétrons em todos os sítios da rede se fazem notar, seguindo uma ordem antiferromagnética.

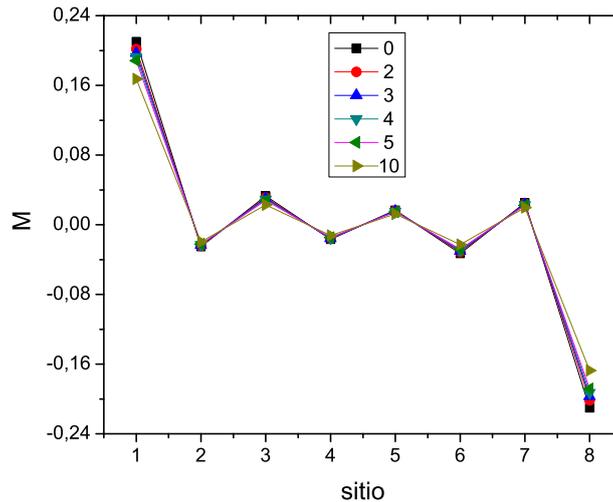


Figura 21: Magnetização por sítio para um fita com 8 átomos de largura com diferentes valores de dopagem 0, 2, 3, 4, 5, 10 mili-elétrons átomo⁻¹, que são indicados pelas legendas na figura.

ZGNRs dopadas tem sido também estudadas com o objetivo de observar possibilidades de fases magnéticas. Cálculo de primeiros princípios não-colineares [34] mostram que variando a dopagem ocorre uma modificação do ângulo entre a direção dos spins localizados entre as duas bordas (inicialmente 180^0), levando o sistema a um estado não magnético quando os níveis da dopagem são muito altos. Em um outro trabalho [35], diferentes configurações são estudadas, dopando o sistema via aplicação de voltagem de porta, o que origina uma variação na distribuição de carga, na configuração de spin e na polarização de spin total líquida. Estas mudanças são acompanhadas por uma impor-

tante modificação na estrutura eletrônica. Em nossos cálculos podemos observar que ao incrementar a dopagem nas fitas, o sistema tende a reduzir levemente a magnetização. Este comportamento pode ser observado para uma fita de 8 átomos com diferentes dopagens, cuja magnetização é mostrada na fig. 21. Salientamos que nosso modelo é baseado em uma configuração de spins colineares e portanto não podemos explicar que tipo de configuração a nanofita esta tendendo ao incrementar a dopagem.

3.5 Magnetismo em nanofitas finitas de grafeno zigzag

Cálculos de propriedades eletrônicas de ZGNRs finitas sem levar em conta a interação Coulombiana, tem sido amplamente exploradas [39]-[42]. Um sistema modelo interessante é pensar em um dispositivo formado por uma ZGNR finita, conectada por duas ZGNRs semi-infinitas, iguais à fita central por simplicidade, que fazem o papel de contactos [39]. Ao aplicar uma voltagem de porta V_g na parte central, o sistema exhibe supressões totais da condutância para determinadas energias, chamadas de ressonâncias de condutância nula, enquanto ao se aplicar um V_g nos conectores aparecem estados ressonantes. Transporte de spin polarizado em ZGNRs finitas ligada à duas fitas semi-infinitas armchair metálicas [45] e à fitas semi-infinitas zigzag metálica [43], tem sido analisados. Quando uma voltagem de porta é aplicada aos conectores zigzag, os momentos magnéticos na interface definida entre a fita central e os conectores tendem a diminuir, mas o momento magnético da parte central da fita é preservado [43], [44].

Na seção 2.6 mostramos uma representação esquemática da ZGNR finita quando conectada à fitas zigzag semi-infinitas. Nesta seção calculamos a função de Green do sistema total que contém informação do hamiltoniano da parte central H_C , do conector esquerdo H_L , do conector direito H_R e dos acoplamentos de contacto esquerdo V_{LC} e direito V_{RC} com a região central. Estes Hamiltonianos de acoplamento podem ser escritos como matrizes cujos elementos são dados pelo hopping t_c . Vamos considerar, no que segue, uma voltagem de porta V_g atuando nos conectores, que é introduzido no termo diagonal do Hamiltoniano, por

$$V_g \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}. \quad (3.18)$$

Calculamos a magnetização do sistema incluindo interação coulombiana só nos sítios

da fita central, correspondendo à situação de uma nanofita magnética conectada por leads não magnéticos. Os momentos magnéticos estão dados por uma matriz onde M e N são sítios da fita central na direção transversal e longitudinal, respectivamente.

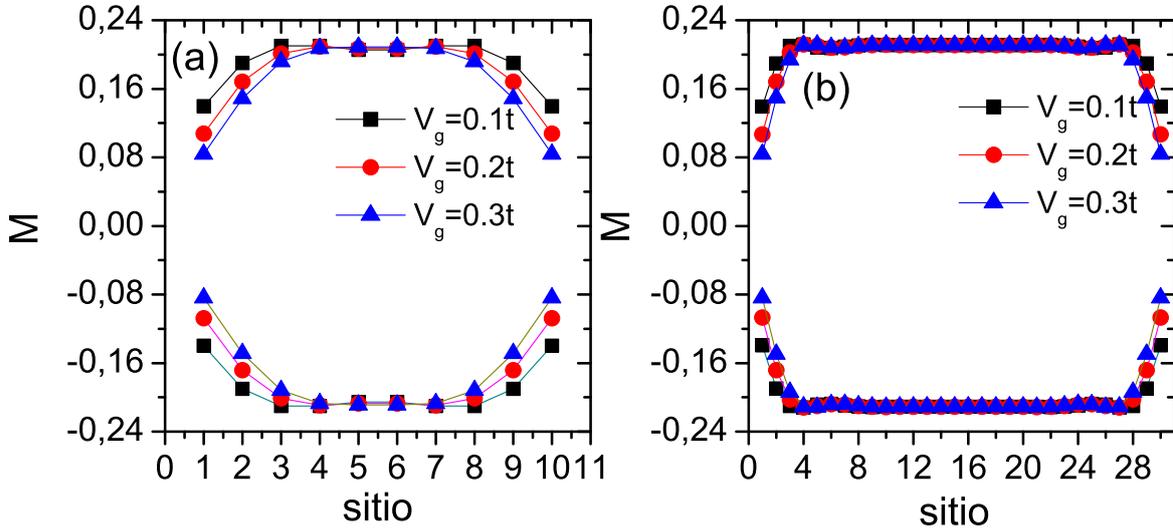


Figura 22: Momentos magnéticos dos átomos da borda de uma ZGNR finita com (a) $N = 10$, (b) $N = 30$ e $M = 8$. Diferentes valores de Voltagem de porta são considerados: $V_g = 0.1t$, $0.2t$, e $0.3t$.

Para o caso de uma ZGNR infinita com 8 átomos ao longo da direção transversal, encontramos um momento magnético de $0.22\mu_B$ (figura 18(a)). O estado fundamental de uma nanofita finita acoplada à conectores metálicos não magnéticos mostra essencialmente o mesmo comportamento, com uma ligeira diferença perto da junção. Nesta região, as magnitudes dos momentos magnético dos átomos de borda são reduzidos, atingindo um valor constante mais longe dos conectores, como mostrado na figura 22 (a) e (b), para nanofitas com dois comprimentos diferentes $N = 10$ e 30 , respectivamente. A partir das mesmas figuras podemos notar que a região de depleção se estende por cerca de 3 espaçamentos atômicos. A extensão da região de depleção parece, essencialmente, independente do comprimento da nanofita. Observamos ainda que a quantidade pela qual os momentos magnéticos são reduzidos, pode ser alterada por uma voltagem de porta aplicada nos conectores, como mostrado na figura 22 para $V_g = 0.1t$, $0.2t$ e $0.3t$.

Outro caso que estudamos nestes sistemas finitos do tipo dispositivo foi o comportamento da magnetização em função do acoplamento entre a fita finita e seus contactos metálicos. Este processo pode ser simulado diminuindo a intensidade do hopping t_c entre a fita e os conectores. A medida que o hopping tende a zero, os portadores localizados nas junções com spin up e down ficam cada vez mais confinados na nanofita central e apresentam uma magnetização cada vez menor nas proximidades das junções com os conectores,

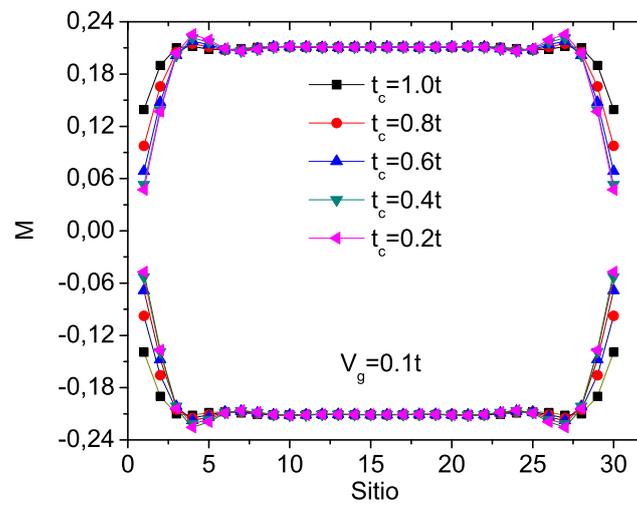


Figura 23: Momentos magnéticos dos átomos da borda de uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$, para um valor de $V_g = 0.1t$ e diferentes valores de t_c .

como podemos ver na figura 23.

4 *Dinâmica de Spin*

A resposta dinâmica de sistema de spins em estruturas magnéticas tem sido estudada amplamente nos últimos anos [46]-[51]. As ondas de spin constituem as excitações coletivas elementares do sistema magnético, cujo comprimento de onda é grande comparado com a constante de rede. Estas ondas de spin podem ser excitadas e detectadas por uma variedade de técnicas experimentais, tais com ressonância ferromagnética, espalhamento de luz e espalhamento de nêutrons. Existe uma diferença fundamental entre excitações de spins em ferromagnéticos itinerantes, e momentos magnéticos localizados descritos comumente pelo modelo de Heisenberg. Neste último caso, as ondas de spin são excitações elementares fora do estado fundamental e como consequência elas têm um tempo de vida infinito, pelo menos à temperatura zero. A situação é muito diferente para excitações de onda de spin em sistemas itinerantes. Tais sistemas exibem um espectro de excitações de uma única partícula chamadas excitações de Stoner, em que um único elétron é excitado de um estado de spin majoritário debaixo do nível de Fermi a um estado de spin minoritário por cima do nível de Fermi. A análise das ondas de spin em metais é feita a partir do comportamento da susceptibilidade dinâmica transversa $\chi(\mathbf{q}, \omega)$ (seção 4.2), a qual descreve a resposta linear (seção 4.1) do sistema quando um campo magnético transversal é aplicado. Na seção 4.4 mostraremos que a energia da onda de spin, para um comprimento de onda grande, vai depender do tamanho da fita. Para fitas com larguras pequenas a contribuição principal é dada por um acoplamento antiferromagnético, enquanto para fitas com larguras grandes o acoplamento ferromagnético é predominante. Também observaremos como o tempo de vida da onda de spin é fortemente reduzido quando as fitas são dopadas.

4.1 Teoria da resposta linear

Em nosso estudo de dinâmica de spin em sistemas nanoestruturados, vamos considerar uma perturbação causada por um campo externo suficientemente fraco. Nesse regime

a resposta do sistema é proporcional à perturbação e é conhecido como regime de resposta linear, já que é considerada uma teoria de perturbação de primeira ordem, ou seja, as mudanças no observável devido ao campo externo são consideradas proporcionais ao campo. O coeficiente de proporcionalidade mede a resposta (linear) do sistema a este campo particular. Um campo magnético aplicado na direção transversal se acopla diretamente com a magnetização (a qual é calculada por meio da teoria do campo médio) levando o sistema a um estado fora do equilíbrio. Por meio da teoria de perturbação de primeira ordem no campo externo vamos encontrar a variação do valor esperado da componente transversal da magnetização. Em termos genéricos vamos supor um campo escalar e real $\varphi(\mathbf{r}, t)$ dependente do tempo e do espaço. Este campo se acopla a uma grandeza A do sistema e a perturbação causada pelo campo escalar pode ser escrita como

$$\hat{H}_{int}(t) = \int d^3r \hat{A}(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r}, t), \quad (4.1)$$

onde $\hat{A}(\mathbf{r})$ é o operador associado à grandeza A e consideramos $\hat{A}(\mathbf{r})$ hermitiano e $\varphi(\mathbf{r}, t)$ real, de modo que $\hat{H}_{int}(t)$ seja hermitiano. Vamos supor que $\varphi(\mathbf{r}, t) \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow \pm\infty$ pois, caso contrário, por mais fraca que seja a perturbação, após um tempo longo, a troca de energia será significativa e efeitos não lineares passarão a ser relevantes. Em $t \rightarrow -\infty$ o sistema estará no estado $|\phi_0(t)\rangle$, satisfazendo a equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\phi_0(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_0 |\phi_0(t)\rangle. \quad (4.2)$$

Depois que a perturbação é ligada, em $t = 0$, o hamiltoniano do sistema será $H_0 + H_{int}$, e o estado $|\psi(t)\rangle$ deverá satisfazer a nova equação de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = (\hat{H}_0 + \hat{H}_{int}) |\psi(t)\rangle. \quad (4.3)$$

Os operadores e os autoestados na representação de interação são definidos por:

$$\hat{B}_I = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{B}_S e^{-\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}}, \quad (4.4)$$

$$|\psi_I(t)\rangle = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} |\psi_S(t)\rangle, \quad (4.5)$$

onde o subíndice S indica representação de Schrödinger. Portanto, a evolução temporal dos autoestados é determinada pela perturbação, enquanto a evolução temporal dos operadores é determinada pelo hamiltoniano não perturbado. As equações de movimento correspondentes são dadas por:

$$i\hbar \frac{d|\psi_I(t)\rangle}{dt} = \hat{H}_{int}|\psi_I(t)\rangle, \quad (4.6)$$

$$i\hbar \frac{d\hat{B}_I}{dt} = [\hat{B}_I, \hat{H}_0]. \quad (4.7)$$

Integrando a equação (4.6) no tempo, obtemos:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\phi_0(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}_{int}(t')|\psi_I(t')\rangle. \quad (4.8)$$

Por meio de substituições iterativas temos uma equação integral expandida em series de \hat{H}_{int} , dadas por:

$$\begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle &= |\phi_0(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}_{int}(t')|\phi_0(t')\rangle \\ &+ \frac{1}{(i\hbar)^2} \int_{-\infty}^t dt' \int_{-\infty}^{t'} dt'' \hat{H}_{int}(t')\hat{H}_{int}(t'')|\phi_0(t')\rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.9)$$

Esta equação, a princípio, permite calcular o estado até uma ordem arbitrária na perturbação, desde que as condições da teoria de perturbação sejam satisfeitas. No caso de resposta linear estamos interessados apenas na correção de primeira ordem. Portanto, o estado é da forma:

$$|\psi_I(t)\rangle = |\phi_0(t)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \hat{H}_{int}(t')|\phi_0(t')\rangle \equiv |\phi_0\rangle + |\psi_1\rangle. \quad (4.10)$$

Por outro lado, em qualquer instante t , o valor esperado do operador $\hat{B}(\mathbf{r}, t)$ na representação da interação é dado por:

$$\begin{aligned} \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \psi_I(t) | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_I(t) \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle + \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Como queremos calcular a variação no valor esperado do operador B devido a interação em relação ao valor não perturbado, obtemos que

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle &= \langle \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) \rangle - \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \phi_0 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{B}_I(\mathbf{r}, t) | \psi_1 \rangle. \end{aligned} \quad (4.12)$$

Em primeira ordem no termo da perturbação desprezamos o último termo e a equação (4.12), pode ser rescrita como

$$\begin{aligned}
\delta\langle\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)\rangle &= \langle\phi_0|\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)|\psi_1\rangle + \langle\psi_1|\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)|\phi_0\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle\phi_0|\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)\hat{H}_{int}(t') - \hat{H}_{int}(t')\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)|\phi_0\rangle \\
&= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \langle\phi_0|[\hat{B}_I(\mathbf{r}, t), \hat{H}_{int}(t')]| \phi_0\rangle.
\end{aligned} \tag{4.13}$$

Substituindo agora a eq. (4.1) na eq. (4.13), estendendo o limite superior da integração para $+\infty$ e introduzindo a função degrau

$$\Theta(t - t') = \begin{cases} 0 & \text{se } t < t' \\ 1 & \text{se } t > t', \end{cases}$$

obtemos que:

$$\delta\langle\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)\rangle = \int d^3r' \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \left\{ -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle\phi_0|[\hat{B}_I(\mathbf{r}, t), \hat{A}_I(\mathbf{r}', t')]| \phi_0\rangle \right\} \varphi(\mathbf{r}', t'). \tag{4.14}$$

Na representação de interação estes operadores podem ser escrito como:

$$\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)\hat{A}_I(\mathbf{r}', t') = e^{\frac{i\hat{H}_0 t}{\hbar}} \hat{B}_S(\mathbf{r}) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{A}_S(\mathbf{r}') e^{-\frac{i\hat{H}_0 t'}{\hbar}}. \tag{4.15}$$

Como $|\phi_0\rangle$ é autestado de \hat{H}_0 , o valor esperado pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned}
\langle\phi_0|\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)\hat{A}_I(\mathbf{r}', t')|\phi_0\rangle &= \langle\phi_0|e^{\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{B}_S(\mathbf{r}) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{A}_S(\mathbf{r}')|\phi_0\rangle \\
&= \langle\phi_0|\hat{B}_I(\mathbf{r}, t - t')\hat{A}_I(\mathbf{r}')|\phi_0\rangle.
\end{aligned} \tag{4.16}$$

Lembrando que a evolução temporal dos operadores na representação de interação é equivalente à de Heisenberg sob o hamiltoniano não perturbado, os valores médios na equação acima podem ser interpretados como calculados na representação de Heisenberg com o hamiltoniano não perturbado. Desta forma

$$\begin{aligned}
\hat{B}_I(\mathbf{r}, t - t') &= e^{\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} \hat{B}_S(\mathbf{r}) e^{-\frac{i\hat{H}_0(t-t')}{\hbar}} = \hat{B}_H(\mathbf{r}, t - t') \\
\hat{A}_S(\mathbf{r}', 0) &= \hat{A}_H(\mathbf{r}', 0)
\end{aligned} \tag{4.17}$$

A variação do valor esperado de B no tempo t , em determinada posição \mathbf{r} , é escrita por

$$\delta\langle\hat{B}_I(\mathbf{r}, t)\rangle = \int d^3r' \int dt' \chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') \varphi(\mathbf{r}', t'), \quad (4.18)$$

onde χ_{BA} representa a função resposta dada por:

$$\chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t - t') = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t - t') \langle\phi_0|\hat{B}_H(\mathbf{r}, t - t')\hat{A}_H(\mathbf{r}')|\phi_0\rangle, \quad (4.19)$$

e $\varphi(\mathbf{r}', t')$ é o campo externo. Esta função resposta é denominada *susceptibilidade* do sistema, ou função de Green retardada dependente do tempo. Ela pode ser ainda escrita como [53]

$$\begin{aligned} \chi_{BA}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) &\equiv \langle\langle\hat{B}(\mathbf{r}, t); \hat{A}(\mathbf{r}', 0)\rangle\rangle^R \\ &= -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle[\hat{B}_H(\mathbf{r}, t), \hat{A}_H(\mathbf{r}', 0)]\rangle \end{aligned} \quad (4.20)$$

A partir de agora, vamos omitir o sub-índice H que aparece nos operadores, lembrando que eles evoluem na representação de Heisenberg do sistema não perturbado (H_0). A função resposta desejada, portanto, é uma função de Green que pode ser calculada através do uso da equação de movimento. Com este objetivo, calculamos a derivada temporal de (4.20), obtendo

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle\hat{B}(t); \hat{A}(0)\rangle\rangle^R = \frac{d\Theta(t)}{dt} \langle[\hat{B}(t), \hat{A}(0)]\rangle + \Theta(t) \langle[\frac{d\hat{B}(t)}{dt}, \hat{A}(0)]\rangle. \quad (4.21)$$

Usando as relações,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d\hat{B}(t)}{dt} &= [\hat{B}(t), \hat{H}], \\ \frac{d\Theta(t)}{dt} &= \delta(t), \end{aligned} \quad (4.22)$$

obtemos que,

$$i\hbar \frac{d}{dt} \langle\langle\hat{B}(t); \hat{A}(0)\rangle\rangle^R = \delta(t) \langle[\hat{B}(0), \hat{A}(0)]\rangle + \langle\langle[\hat{B}(t), \hat{H}]; \hat{A}(0)\rangle\rangle^R \quad (4.23)$$

Ao realizar uma transformada de Fourier da equação de movimento (4.23) temos:

$$\hbar\omega \langle\langle\hat{B}; \hat{A}\rangle\rangle_\omega^R = \langle[\hat{B}, \hat{A}]\rangle + \langle\langle[\hat{B}, \hat{H}]; \hat{A}\rangle\rangle_\omega^R. \quad (4.24)$$

Dada a forma explícita do Hamiltoniano H e do operador A , o comutador $[B(t), H]$ pode

ser calculado. Se o operador resultante contem somente o operador original B , o segundo termo no lado direito da equação acima é escrita em termos de $\langle\langle\hat{B}(t)\hat{A}(0)\rangle\rangle$ e a equação é fechada. Entretanto, o hamiltoniano H geralmente inclui termos de interação entre partículas que constituem o sistema, e o comutador $[B(t), H]$ usualmente vai incluir outros operadores mais complexos. Desta forma, o segundo termo de (4.23) contem funções de Green de ordens superiores. Esta situação se origina no termo de interação do hamiltoniano e sempre é inevitável quando se discute problemas envolvendo sistemas de muitos corpos.

Para determinar a função de Green para o problema de muitos corpos é necessário utilizar algum método de aproximação que permitam desacoplar estas equações para que possam ser resolvidas. No capítulo anterior obtivemos que o estado fundamental para as nanofitas zigzag na aproximação de campo médio apresenta uma magnetização nas bordas com acoplamento ferromagnético ao longo das bordas e acoplamento antiferromagnético entre as bordas. Agora, para estudar as excitações de energia mais baixas (ondas de spin) do sistema, vamos aplicar um campo magnético com polarização circular com frequência ω , perpendicular à magnetização da forma:

$$\mathbf{h}_\perp(t) = h_0[\hat{x} \cos(\omega t) - \hat{y} \sin(\omega t)], \quad (4.25)$$

Neste caso, o hamiltoniano que descreve a interação de campo magnético com o momento magnético é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int}(t) &= g\mu_B \mathbf{h}_\perp(t) \cdot \hat{S}(t) \\ &= g\mu_B h_0 [\cos(\omega t) S^x(t) - \sin(\omega t) S^y(t)] \\ &= \frac{g\mu_B h_0}{2} [e^{i\omega t} S^+(t) + e^{-i\omega t} S^-(t)], \end{aligned} \quad (4.26)$$

onde os operadores $S^\pm = S^x \pm S^y$. Utilizando a expressão obtida para a função resposta (4.18), vamos calcular a resposta da componente de spin $S_i^+(t)$

$$\delta\langle S_i^+(t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int dt' \Theta(t-t') \langle [S_i^+(t), \hat{H}_{int}(t')] \rangle. \quad (4.27)$$

Substituindo (4.26) em (4.27) obtemos:

$$\delta\langle S_i^+(t) \rangle = \frac{g\mu_B h_0}{2} \int dt' \{e^{i\omega t'} \chi_{ij}^{++}(t-t') + e^{-i\omega t'} \chi_{ij}^{+-}(t-t')\}, \quad (4.28)$$

com as susceptibilidades dadas por:

$$\chi_{ij}^{++}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle[S_i^+(t), S_j^+(0)]\rangle \quad (4.29)$$

$$\chi_{ij}^{+-}(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle[S_i^+(t), S_j^-(0)]\rangle. \quad (4.30)$$

A média termodinâmica $\langle[S_i^+(t), S_j^+(0)]\rangle = 0$, porque o operador S_j^+ vai levantar o spin no sítio j (no ket) e S_i^+ vai abaixar o spin no sitio i (no bra). Portanto, a média é nula, pois envolve produtos internos de estados ortogonais entre si. Assim:

$$\delta\langle S_{ij}^+(t)\rangle = \frac{g\mu_B h_0}{2} \int dt' e^{-i\omega t'} \chi_{ij}^{+-}(t-t'). \quad (4.31)$$

Reescrevendo a expressão anterior temos:

$$\begin{aligned} \delta\langle S_{ij}^+(t)\rangle &= \frac{g\mu_B h_0}{2} e^{-i\omega t} \int dt' e^{i\omega(t-t')} \chi_{ij}^{+-}(t-t') \\ &= \frac{g\mu_B h_0}{2} \chi_{ij}^{+-}(\omega) e^{-i\omega t}. \end{aligned} \quad (4.32)$$

Portanto, para calcular as excitações de ondas de spin no sistema é preciso calcular a susceptibilidade dinâmica transversal $\chi(\omega)$. Por outro lado, o teorema de flutuação e dissipação associa estas excitações com a parte imaginária de $\chi(\omega)$ [54]. Com esta informação é possível obter a energia de excitação da onda de spin e o tempo de vida das excitações. Na sequência desta introdução teórica, vamos mostrar o cálculo da susceptibilidade dinâmica transversa para o caso de uma nanofita de grafeno descrita por um hamiltoniano de Hubbard.

4.2 Susceptibilidade dinâmica transversa

O espectro das ondas de spin de sistemas ferromagnéticos itinerantes pode ser obtido a partir da susceptibilidade dinâmica transversa de spin [32]

$$\chi_{ij}^{+-}(t) = \langle\langle S_i^+(t); S_j^-(0) \rangle\rangle = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle[S_i^+(t), S_j^-(0)]\rangle. \quad (4.33)$$

A solução exata de χ_{ij}^{+-} envolve a solução de um grupo infinito de equações acopladas que, em geral, não é possível resolver. Portanto, a aproximação de fases aleatórias (random

phase approximation-RPA) fornece um esquema útil que desacopla e permite resolver estas equações e obter as energias da onda de spin. Os operadores S_i^+ e S_j^- são generalizações dos operadores que incrementam ou reduzem a componente z do spin no sítio, da forma

$$S_i^+ = c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \quad (4.34)$$

$$S_j^- = c_{j\downarrow}^\dagger c_{j\uparrow} \quad (4.35)$$

onde $c_{i\sigma}^\dagger$ ($c_{i\sigma}$) cria (destrói) um elétron com spin σ no sítio i . Usando S_{ij}^+ podemos definir a susceptibilidade generalizada para obter um sistema de equações fechada para a susceptibilidade magnética transversa

$$\chi_{ijkl}^{+-} = \langle\langle S_{ij}^+(t); S_{kl}^-(0) \rangle\rangle, \quad (4.36)$$

onde :

$$\begin{aligned} S_{ij}^+(t) &= c_{i\uparrow}^\dagger(t) c_{j\downarrow}(t) \\ S_{kl}^-(0) &= c_{k\downarrow}^\dagger(0) c_{l\uparrow}(0), \end{aligned} \quad (4.37)$$

A susceptibilidade transversa que desejamos calcular é $\chi_{ij}^{+-} = \chi_{iijj}^{+-}$. Para calculá-la consideramos que a estrutura eletrônica do sistema é descrita pelo hamiltoniano de Hubbard

$$\hat{H} = \sum_{ij} \sum_{\sigma} t_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{i\sigma} U_i n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}. \quad (4.38)$$

A equação de movimento da susceptibilidade dinâmica transversa que desejamos calcular é dada por:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) = \delta(t) \langle [S_{ij}^+(0), S_{kl}^-(0)] \rangle + \langle\langle [S_{ij}^+(t), \hat{H}]; S_{kl}^-(0) \rangle\rangle, \quad (4.39)$$

e lembrando as propriedades de comutação:

$$\begin{aligned} \{c_{i\sigma}, c_{j\sigma'}^\dagger\} &= \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}, \\ \left[c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}, c_{k\sigma''}^\dagger \right] &= c_{i\sigma}^\dagger \{c_{j\sigma'}, c_{k\sigma''}^\dagger\} = \delta_{jk} \delta_{\sigma'\sigma''} c_{i\sigma}^\dagger, \\ \left[c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'}, c_{l\sigma''} \right] &= -\{c_{l\sigma''}, c_{i\sigma}^\dagger\} c_{j\sigma'} = -\delta_{il} \delta_{\sigma\sigma''} c_{j\sigma'}, \end{aligned} \quad (4.40)$$

podemos ver que o comutador do primeiro termo do lado direito fica da forma:

$$\begin{aligned}
[S_{ij}^+, S_{kl}^-] &= [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{k\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}] \\
&= [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{k\downarrow}^\dagger] c_{l\uparrow} + c_{k\downarrow}^\dagger [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{l\uparrow}] \\
&= c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \delta_{jk} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{il}.
\end{aligned} \tag{4.41}$$

O comutador do segundo termo da eq. (4.39), de acordo à eq. (4.38), pode ser dividido em duas partes:

$$[S_{ij}^+, \hat{H}] = [S_{ij}^+, \hat{H}_0] + [S_{ij}^+, \hat{H}_{int}]. \tag{4.42}$$

O primeiro comutador do lado direita fica:

$$\begin{aligned}
[S_{ij}^+, \hat{H}_0] &= \sum_{mn} t_{mn} \{ [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{m\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow}] + [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{m\downarrow}^\dagger c_{n\downarrow}] \} \\
&= \sum_{mn} t_{mn} \{ [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{m\uparrow}^\dagger] c_{n\uparrow} + c_{m\uparrow}^\dagger [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{n\uparrow}] \\
&\quad + [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{m\downarrow}^\dagger] c_{n\downarrow} + c_{m\downarrow}^\dagger [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, c_{n\downarrow}] \} \\
&= \sum_{mn} t_{mn} \{ c_{i\uparrow}^\dagger c_{n\uparrow} \delta_{jm} \delta_{\downarrow\uparrow} - c_{m\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{in} \delta_{\uparrow\uparrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} \delta_{jm} \delta_{\downarrow\downarrow} - c_{m\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{in} \delta_{\uparrow\downarrow} \} \\
&= \sum_n t_{jn} c_{i\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} - t_{ni} c_{n\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}.
\end{aligned} \tag{4.43}$$

Para o segundo comutador temos:

$$\begin{aligned}
[S_{ij}^+, \hat{H}_{int}] &= \sum_m U_m \{ [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\uparrow} n_{m\downarrow} + n_{m\downarrow} n_{m\uparrow}] \} \\
&= \sum_m U_m \{ [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\uparrow}] n_{m\downarrow} + n_{m\uparrow} [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\downarrow}] \\
&\quad + [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\downarrow}] n_{m\uparrow} + n_{m\downarrow} [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\uparrow}] \} \\
&= \sum_m U_m \{ -c_{m\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{im} n_{m\downarrow} + n_{m\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{m\downarrow} \delta_{jm} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{m\downarrow} \delta_{jm} n_{m\uparrow} - n_{m\downarrow} c_{m\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{im} \} \\
&= U_j (n_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} n_{j\uparrow}) - U_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} n_{i\downarrow} + n_{i\downarrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}) \\
&= U_j (n_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{ij} + n_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}) - U_i (c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} n_{i\downarrow} - c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \delta_{ij} + c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} n_{i\downarrow}) \\
&= 2(U_j n_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - U_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} n_{i\downarrow}).
\end{aligned} \tag{4.44}$$

Substituindo os comutadores (4.41), (4.43) e (4.44) na equação de movimento (4.39),

obtemos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) &= \delta(t) \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \delta_{jk} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle + \\
&+ \sum_n \langle \langle t_{jn} c_{i\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow} - t_{ni} c_{n\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}; \hat{S}_{kl}^- \rangle \rangle \\
&+ \langle \langle U_j c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - U_i c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow}; \hat{S}_{kl}^- \rangle \rangle. \tag{4.45}
\end{aligned}$$

Podemos notar que o último termo do lado direito da equação anterior ainda contém um produto de 4 operadores, portanto, para resolver estas equações utilizamos a aproximação de fases aleatórias, na qual o produto de 4 operadores é desacoplado da seguinte forma:

$$c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} c_{k\xi}^\dagger c_{l\xi'} \approx \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} \rangle c_{k\xi}^\dagger c_{l\xi'} - \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{l\xi'} \rangle c_{k\xi}^\dagger c_{j\sigma'} + \langle c_{k\xi}^\dagger c_{l\xi'} \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma'} - \langle c_{k\xi}^\dagger c_{j\sigma'} \rangle c_{i\sigma}^\dagger c_{l\xi'}. \tag{4.46}$$

Tendo em conta que os valores esperados $\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle$ são nulos temos:

$$\begin{aligned}
c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} &\approx \langle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \langle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} + \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} - \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \\
&= \langle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} = \langle n_{j\uparrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle c_{j\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, \tag{4.47}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} &\approx \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} - \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} + \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} \\
&= \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow} = \langle n_{i\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow} - \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\downarrow}, \tag{4.48}
\end{aligned}$$

Substituindo as eq. (4.47) e (4.48) em (4.45), obtemos:

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) &= \delta(t) \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \delta_{jk} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle + \sum_{mn} (\delta_{im} t_{jn} - \delta_{jn} t_{mi}) \chi_{mnkl}^{+-}(t) \\
&+ \sum_{mn} \delta_{im} \delta_{jn} (U_j \langle n_{j\uparrow} \rangle - U_i \langle n_{i\downarrow} \rangle) \chi_{mnkl}^{+-}(t) \\
&+ \sum_{mn} \delta_{mn} U_m (\delta_{im} \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle - \delta_{jm} \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle) \chi_{mnkl}^{+-}(t). \tag{4.49}
\end{aligned}$$

Definindo agora as matrizes de 4 índices \hat{D} , \hat{K} , \hat{J} e \hat{J}'

$$D_{ijkl} = \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \delta_{jk} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle \tag{4.50}$$

$$K_{ijmn} = \delta_{im}t_{jn} - \delta_{jn}t_{mi} \quad (4.51)$$

$$J'_{ijmn} = \delta_{im}\delta_{jn}(U_j\langle n_{j\uparrow} \rangle - U_i\langle n_{i\downarrow} \rangle) \quad (4.52)$$

$$J_{ijmn} = \delta_{mn}U_m(\delta_{im}\langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle - \delta_{jm}\langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle), \quad (4.53)$$

obtemos para a equação de movimento

$$i\hbar \frac{d}{dt} \chi_{ijkl}^{+-}(t) = \delta(t) D_{ijkl} + \sum_{mn} (K_{ijmn} + J'_{ijmn} + J_{ijmn}) \chi_{mnkl}^{+-}(t) \quad (4.54)$$

Os elementos de matriz do produto de duas destas matrizes são dados por $(\hat{A}\hat{B})_{ijkl} = \sum_{mn} A_{ijmn} B_{mnkl}$. Assim, podemos reescrever a eq. (4.54) em forma matricial como:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\chi}^{+-}(t) = \delta(t) \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}' + \hat{J}) \hat{\chi}^{+-}(t). \quad (4.55)$$

Utilizando as transformadas de Fourier:

$$\begin{aligned} \hat{\chi}^{+-}(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \hat{\chi}^{+-}(\omega) \\ \delta(t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} \end{aligned} \quad (4.56)$$

temos:

$$\hbar\omega \hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}' + \hat{J}) \hat{\chi}^{+-}(\omega). \quad (4.57)$$

O próximo passo é calcular a susceptibilidade na aproximação Hartree-Fock. Para isso temos que calcular a equação de movimento dada pela eq. (4.39). Agora devemos substituir o Hamiltoniano de Hartree-Fock, dado pela equação (3.1), no comutador $[S_{ij}^+, \hat{H}] = [S_{ij}^+, \hat{H}_0] + [S_{ij}^+, \hat{H}_{int}^{HF}]$. O primeiro comutador foi calculado em (4.43) e o segundo comutador é dado por:

$$\begin{aligned} [S_{ij}^+, \hat{H}_{int}^{HF}] &= \sum_m U_m [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, \langle n_{m\uparrow} \rangle n_{m\downarrow} + \langle n_{m\downarrow} \rangle n_{m\uparrow}] \\ &= \sum_m U_m \{ \langle n_{m\uparrow} \rangle [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\downarrow}] + \langle n_{m\downarrow} \rangle [c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\uparrow}] \}. \end{aligned} \quad (4.58)$$

Lembrado dos comutadores $[c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\uparrow}] = -\delta_{im} c_{m\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}$ e $[c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\downarrow}, n_{m\downarrow}] = \delta_{mj} c_{i\uparrow}^\dagger c_{m\downarrow}$, obtemos

$$[S_{ij}^+, \hat{H}_{int}^{HF}] = \sum_{mn} \delta_{im} \delta_{nj} (U_j \langle n_{j\uparrow} \rangle - U_i \langle n_{i\uparrow} \rangle) c_{m\uparrow}^\dagger c_{n\downarrow}, \quad (4.59)$$

que corresponde à $\sum_{mn} J'_{ijmn} S_{mn}^+$ dado na eq. (4.52). Em termos matriciais a equação de movimento para a susceptibilidade, calculada na aproximação de Hartree-Fock é dado por:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \hat{\chi}^0(t) = \delta(t) \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}') \hat{\chi}^0(t), \quad (4.60)$$

onde $\hat{\chi}^0$ representa a susceptibilidade calculada na aproximação de Hartree-Fock. Fazendo a transformada de Fourier da equação anterior, obtemos:

$$\hbar\omega \hat{\chi}^0(\omega) = \hat{D} + (\hat{K} + \hat{J}') \hat{\chi}^0(\omega). \quad (4.61)$$

Podemos escrever a susceptibilidade na aproximação RPA a partir da susceptibilidade de Hartree-Fock, a partir das equações de movimento (4.57) e (4.61)

$$\begin{aligned} (\hbar\omega - \hat{K} - \hat{J}') \hat{\chi}^{+-}(\omega) &= \hat{D} + \hat{J} \hat{\chi}^{+-}(\omega) \\ \hat{\chi}^{+-}(\omega) &= \hat{\chi}^0 + \hat{\chi}^0 \hat{P} \hat{\chi}^{+-}(\omega), \end{aligned} \quad (4.62)$$

onde $P = D^{-1}J$.

$$\begin{aligned} \sum_{kl} D_{ijkl} P_{klmn} &= J_{ijmn} \\ \sum_{kl} \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \delta_{jk} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \delta_{il} \rangle P_{klmn} &= U_i \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle \delta_{mi} \delta_{ni} - U_j \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{j\uparrow} \rangle \delta_{mj} \delta_{nj} \\ \sum_l \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \rangle P_{jlmn} - \sum_k \langle c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle P_{kimn} &= - \left(\sum_l U_j \langle c_{i\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} \rangle \delta_{lj} \delta_{mj} \delta_{nj} - \sum_k U_i \langle c_{i\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow} \rangle \delta_{ki} \delta_{mi} \delta_{ni} \right). \end{aligned} \quad (4.64)$$

A partir da expressão anterior, podemos observar que $P_{klmn} = -U_k \delta_{lk} \delta_{mk} \delta_{nk}$. Portanto, a eq. (4.62) tem a forma:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^{+-}(\omega) &= \chi_{ijkl}^0(\omega) + \sum_{m,n,r,s} \chi_{ijmn}^0(\omega) P_{mnr s} \chi_{rskl}^{+-}(\omega), \\ &= \chi_{ijkl}^0(\omega) + \sum_m \chi_{ijmm}^0(\omega) U_m \chi_{mmkl}^{+-}(\omega). \end{aligned} \quad (4.65)$$

Calculando a equação particular $\chi_{ij}^{+-}(\omega) = \chi_{iijj}^{+-}(\omega)$

$$\chi_{ij}^{+-}(\omega) = \chi_{ij}^0(\omega) + \sum_m \chi_{im}^0(\omega) U_m \chi_{mj}^{+-}(\omega), \quad (4.66)$$

que na forma matricial fica.

$$\hat{\chi}^{+-}(\omega) = \hat{\chi}^0(\omega) + \hat{\chi}^0(\omega) \hat{U} \hat{\chi}^{+-}(\omega). \quad (4.67)$$

Portanto, obtemos a susceptibilidade dinâmica na aproximação RPA em termos da susceptibilidade na aproximação de Hartree-Fock

$$\hat{\chi}^{+-}(\omega) = \frac{\hat{\chi}^0(\omega)}{I + \hat{U} \hat{\chi}^0(\omega)}, \quad (4.68)$$

Se escrevemos $\hat{\chi}^0(\omega) = \hat{\chi}^{0R}(\omega) + i\hat{\chi}^{0I}(\omega)$, logo a função da densidade espectral $A(\omega) = \text{Im}\chi^{+-}$ que nos dá a informação das ondas de spin (magnons)

$$A(\omega) = \frac{\chi^{0I}(\omega)}{[1 + U\chi^{0R}(\omega)]^2 + [U\chi^{0I}(\omega)]^2}. \quad (4.69)$$

Note que a expressão anterior é uma Lorentziana onde a parte $\chi^{0I}(\omega) = A^0(\omega)$ fornece a informação da largura de linha. Quando este termo desaparece no denominador, picos bem pronunciados na densidade espectral são observados numa determinada energia de onda de spin $\hbar\omega_{sw}$, o que acontece essencialmente quando $A_0^0(\omega) = \chi^{0R}(\omega) = -1/U$.

A aproximação RPA é usada para calcular χ . $A(\omega) = -(1/\pi)\text{Im}\chi$ é sempre a densidade de estados de magnons. Na aproximação RPA leva em conta a interação elétron-elétron, a qual permite encontrar estados ligados formados por elétrons que foram transferidos da banda up para a banda down e buracos que ficaram na banda up por causa da transferência. Os magnons aparecem como picos estreitos na densidade de estados. Outro tipo de excitação magnética é calculada por meio da aproximação de Hartree-Fock. Esta é uma excitação de uma partícula onde um elétron na banda spin up é transferido para uma banda de spin down (ver figura 24). Entretanto, nesta aproximação as dinâmicas dos elétrons e buracos up e down estão desacopladas. Os elétrons e buracos up movem-se em um campo médio produzido por elétrons down e vice-versa. Essas excitações comportam-se como partículas livres e suas energias formam um contínuo suave sem picos pronunciados. Este tipo de excitações são chamadas de excitações de Stoner. Portanto, quando χ é calculada na aproximação de Hartree-Fock interpretamos sua parte imaginária

($A^0(\omega) = -(1/\pi)Im\chi^0(\omega)$) como a densidade de estados de excitações de stoner.

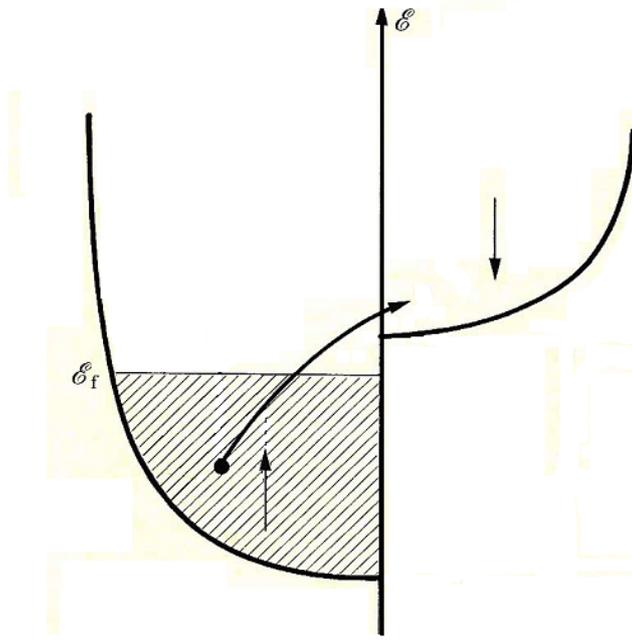


Figura 24: Diagrama esquemático de duas bandas com spin up e down em um estado ferromagnético, onde se mostra uma excitação de Stoner.

Para os metais existe uma região de energias onde os magnons e as excitações de Stoner coexistem. Para essas energias existe uma probabilidade de que os magnons decaiam em uma excitação de Stoner. Assim, a densidade de estados de magnons passa ser representada por uma Lorentziana com largura finita.

4.3 Susceptibilidade de Hartree-Fock

Vamos agora derivar a susceptibilidade na aproximação de Hartree-Fock na aproximação RPA, usando a eq. (4.33) temos:

$$\begin{aligned}\chi_{ijkl}^0(t) &= -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle[S_{ij}^+(t), S_{kl}^-(0)]\rangle \\ &= -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{j\downarrow}(t)\rangle.\end{aligned}\quad (4.70)$$

O produto dos 4 operadores pode ser escrito da seguinte forma:

$$\begin{aligned}c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow} &= c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{l\uparrow}c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger \approx \langle c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{l\uparrow}\rangle c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger \\ c_{k\downarrow}^\dagger c_{l\uparrow}c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{j\downarrow}(t) &= c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}(t)c_{l\uparrow}c_{i\uparrow}^\dagger(t) \approx \langle c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}(t)\rangle c_{l\uparrow}c_{i\uparrow}^\dagger(t)\end{aligned}\quad (4.71)$$

Como consideramos que as dinâmicas dos elétrons com spin \uparrow e \downarrow são descorrelacionadas temos:

$$\chi_{ijkl}^0(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)[\langle c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{l\uparrow} \rangle \langle c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger \rangle - \langle c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}(t) \rangle \langle c_{l\uparrow}c_{i\uparrow}^\dagger(t) \rangle], \quad (4.72)$$

e utilizando o anticomutador:

$$c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger = \{c_{j\downarrow}(t)c_{k\downarrow}^\dagger\} - c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}(t), \quad (4.73)$$

obtemos

$$\chi_{ijkl}^0(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)[\langle c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{l\uparrow} \rangle \langle \{c_{j\downarrow}(t), c_{k\downarrow}^\dagger\} \rangle - \langle c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}(t) \rangle \langle \{c_{l\uparrow}, c_{i\uparrow}^\dagger(t)\} \rangle], \quad (4.74)$$

onde $G_{il}^\sigma(t)$ é a função de Green retardada de uma partícula dependente do tempo para elétrons com spin σ conetando sitios i e l , definida por:

$$G_{il}^\sigma(t) = -\frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle \{c_{i\sigma}(t), c_{l\sigma}^\dagger\} \rangle \quad (4.75)$$

$$[G_{il}^\sigma(t)]^* = \frac{i}{\hbar}\Theta(t)\langle \{c_{i\sigma}^\dagger(t), c_{l\sigma}\} \rangle. \quad (4.76)$$

Substituindo a função de Green das eq. (4.75) e eq. (4.76) na eq. (4.72) temos:

$$\chi_{ijkl}^0(t) = \langle c_{i\uparrow}^\dagger(t)c_{l\uparrow} \rangle G_{jk}^\downarrow(t) + \langle c_{k\downarrow}^\dagger c_{j\downarrow}(t) \rangle [G_{il}^\uparrow(t)]^* \quad (4.77)$$

No apêndice A mostramos de forma geral que as funções de correlação de dois operadores podem ser escritas em termos da funções de Green, da seguinte forma:

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger c_{l\sigma}(t) \rangle = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} f(\omega) [G_{li}^\sigma(\omega) - G_{li}^{-\sigma}(\omega)] d\omega, \quad (4.78)$$

onde $G^\sigma(\omega)$ e $G^{-\sigma}(\omega)$ são as transformadas de Fourier das funções de Green retardada e avançada no tempo. Tendo em conta que o operador $c_{i\sigma}^\dagger(t)$ está dado na representação de Heisenberg, podemos escrever a média como:

$$\begin{aligned} \langle c_{i\sigma}^\dagger c_{l\sigma}(t) \rangle &= \langle c_{i\sigma}^\dagger e^{i\hat{H}t} c_{l\sigma} e^{-i\hat{H}t} \rangle = \langle e^{-i\hat{H}t} c_{i\sigma}^\dagger e^{i\hat{H}t} c_{l\sigma} \rangle \\ &= \langle c_{i\sigma}^\dagger(-t) c_{l\sigma} \rangle, \end{aligned} \quad (4.79)$$

e portanto:

$$\langle c_{i\sigma}^\dagger(t)c_{l\sigma} \rangle = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} f(\omega) [G_{li}^\sigma(\omega) - G_{li}^{-\sigma}(\omega)] d\omega. \quad (4.80)$$

A função de Green avançada é definida como:

$$G_{il}^{-\sigma}(t) = \frac{i}{\hbar} \Theta(-t) \langle \{c_{i\sigma}(t), c_{l\sigma}^\dagger\} \rangle. \quad (4.81)$$

Levando em conta as eq. (4.81) e eq. (4.76) temos que $G_{il}^{\uparrow*}(t) = G_{li}^{-\uparrow}(-t)$ e, portanto, a expressão da susceptibilidade é dada por:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^0(t) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{i\omega t} f(\omega) [G_{li}^\uparrow(\omega) - G_{li}^{-\uparrow}(\omega)] G_{jk}^\downarrow(t) \\ &+ \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega t} f(\omega) [G_{jk}^\downarrow(\omega) - G_{jk}^{-\downarrow}(\omega)] G_{li}^{-\uparrow}(-t). \end{aligned} \quad (4.82)$$

Fazendo a transformada de Fourier:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^0(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \chi_{ijkl}^0(t) \\ &= \frac{i\hbar}{2\pi} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') [G_{li}^\uparrow(\omega') - G_{li}^{-\uparrow}(\omega')] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega+\omega')t} G_{jk}^\downarrow(t) \right. \\ &\quad \left. + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') [G_{jk}^\downarrow(\omega') - G_{jk}^{-\downarrow}(\omega')] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega-\omega')t} G_{li}^{-\uparrow}(-t) \right\} \end{aligned} \quad (4.83)$$

Identificando agora as transformadas de Fourier $G_{jk}^\downarrow(\omega + \omega')$ e $G_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega)$ temos, finalmente:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^0(\omega) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') [G_{li}^\uparrow(\omega') - G_{li}^{-\uparrow}(\omega')] G_{jk}^\downarrow(\omega + \omega') \right. \\ &\quad \left. + [G_{jk}^\downarrow(\omega') - G_{jk}^{-\downarrow}(\omega')] G_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) \right\}. \end{aligned} \quad (4.84)$$

Como a função de Green retardada é analítica no semi-plano complexo superior e a função de Green avançada é analítica no semi-plano complexo inferior, podemos organizar os termos da equação anterior da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^0(\omega) &= \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') \left\{ G_{li}^\uparrow(\omega') G_{jk}^\downarrow(\omega + \omega') - G_{jk}^{-\downarrow}(\omega') G_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) \right. \\ &\quad \left. + G_{jk}^\downarrow(\omega') G_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) - G_{li}^{-\uparrow}(\omega') G_{jk}^\downarrow(\omega + \omega') \right\}. \end{aligned} \quad (4.85)$$

À temperatura $T = 0$ a função de distribuição de Fermi-Dirac é uma função degrau:

$$f(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{se } \omega < \omega_F \\ 0 & \text{se } \omega > \omega_F \end{cases}$$

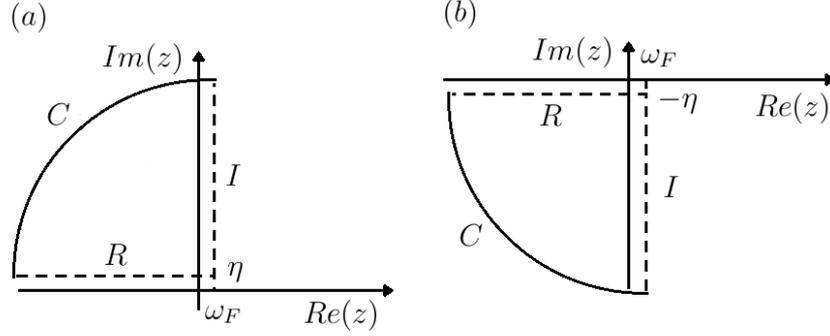


Figura 25: Contorno das integrais das funções de Green: retardada no semi-plano complexo superior (a) e avançada no semi-plano inferior (b).

o primeiro termo da eq. (4.85) se torna:

$$I_1 = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\omega_F} d\omega' G_{li}^{\uparrow}(\omega') G_{jk}^{\downarrow}(\omega + \omega'). \quad (4.86)$$

Com o objetivo de tornar mais eficiente a parte numérica dos cálculos, transformamos uma integral no eixo real numa integral no eixo imaginário. No plano complexo $\omega' \rightarrow z \in C$ onde $z = \omega_F + i\eta$, Vamos considerar um contorno fechado no semi-plano complexo superior como é esquematizado fig. 25.a. Como não há polos neste semi-plano, a integral no circuito fechado é nula. Quando $C \rightarrow \infty$ a função de Green $G(z \rightarrow \infty) \rightarrow 1/z$, portanto, esta integral é nula. Desta forma teremos:

$$\int_R + \int_I + \int_C = 0 \quad (4.87)$$

$$\int_R = - \int_I \quad (4.88)$$

Podemos reescrever a equação (4.86) como:

$$I_1 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta G_{li}^{\uparrow}(\omega_F + i\eta) G_{jk}^{\downarrow}(\omega_F + i\eta + \omega). \quad (4.89)$$

A segunda integral da equação (4.85) contém um produto de funções de Green avançadas, que podem ser analisadas considerando um contorno fechado no semi-plano complexo in-

ferior (fig. 25.b), onde substituímos $z = \omega_F - i\eta$. Levando em conta a análise anterior para as funções de Green retardadas temos:

$$I_2 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta G_{jk}^{-\downarrow}(\omega_F - i\eta) G_{li}^{-\uparrow}(\omega_F - i\eta - \omega), \quad (4.90)$$

e como $G_{mn}^{-\sigma}(z) = G_{nm}^{*\sigma}(z^*)$, obtemos

$$I_2 = \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta [G_{kj}^{\downarrow}(\omega_F + i\eta) G_{il}^{\uparrow}(\omega_F + i\eta - \omega)]^*. \quad (4.91)$$

A terceira e quarta integral da equação (4.85), não podem ser analisadas da mesma forma, porque contem um produto de funções de Green avançadas e retardadas:

$$I_3 = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' f(\omega') \left\{ G_{jk}^{\downarrow}(\omega') G_{li}^{-\uparrow}(\omega' - \omega) - G_{li}^{-\uparrow}(\omega') G_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega) \right\}. \quad (4.92)$$

Fazendo a mudança de variáveis $\omega'' = \omega' - \omega$ na primeira integral obtemos:

$$I_3 = \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' [f(\omega' + \omega) - f(\omega')] G_{li}^{-\uparrow}(\omega') G_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega). \quad (4.93)$$

Como a função de Fermi-Dirac é uma função degrau que restringe os limites de integração da eq. 133 (fig. 26), obtemos finalmente que

$$I_3 = -\frac{i\hbar}{2\pi} \int_{\omega_F - \omega}^{\omega_F} d\omega' G_{li}^{-\uparrow}(\omega') G_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega). \quad (4.94)$$

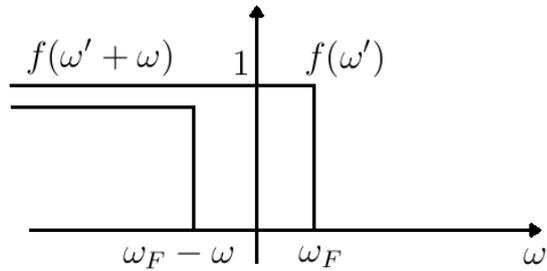


Figura 26: Funções de Fermi-Dirac da integral I3

A expressão final da susceptibilidade de Hartree-Fock é dada por:

$$\begin{aligned} \chi_{ijkl}^0(\omega) &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta \{ G_{li}^{\uparrow}(\omega_F + i\eta) G_{jk}^{\downarrow}(\omega_F + i\eta + \omega) \\ &+ [G_{kj}^{\downarrow}(\omega_F + i\eta) G_{il}^{\uparrow}(\omega_F + i\eta - \omega)]^* \} \\ &+ \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{\omega_F - \omega}^{\omega_F} d\omega' G_{li}^{-\uparrow}(\omega') G_{jk}^{\downarrow}(\omega' + \omega). \end{aligned} \quad (4.95)$$

Com as expressões obtidas para as integrais somos capazes agora de calcular a susceptibilidades dinâmica transversa para a nanofita de grafeno zigzag.

4.4 Ondas de spin em nanofitas infinitas

As excitações de ondas de spin de uma ZGNR infinita são obtidas da susceptibilidade dinâmica. Esta susceptibilidade é dada pela resposta do sistema a um campo aplicado transversalmente na direção da magnetização no estado fundamental com frequência ω e vetor de onda \mathbf{q} . As fitas têm simetria de translação ao longo do comprimento da fita, mais não ao longo da largura da fita, portanto, usamos uma representação mista que descrevemos no apêndice B. Nesta representação a densidade espectral $A_{ll'}(\mathbf{q}, \omega) = \text{Im}\chi_{ll'}(\mathbf{q}, \omega)$, que pode ser interpretada como a densidade de magnons no sistema, é uma matriz com sítios rotulados de l e l' dentro da célula unitária. Cada elemento de tal matriz é uma função do vetor de onda \mathbf{q} ao longo do comprimento da fita, assim como da energia ω .

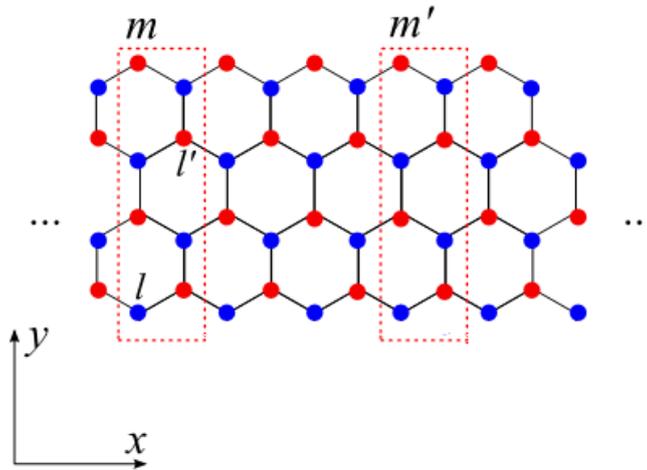


Figura 27: Representação esquemática de uma ZGNR. As linhas pontilhadas cercam duas células unitárias arbitrárias, rotuladas com m e m' . Os índices l e l' se referem a átomos dentro de cada célula unitária.

Começamos discutindo o cálculo da densidade espectral $A_W(\mathbf{q}, \omega)$ para uma ZGNR de largura fixa. Na figura 28, apresentamos a densidade espectral de uma nanofita com 8 átomos de largura em função da energia para três valores fixos de \mathbf{q} . A contribuição principal das excitações vem das bordas, onde a maioria dos momentos magnéticos do sistema estão concentrados. Assim, é suficiente graficar a densidade espectral projetada na borda superior, a qual foi rotulada como $A_1 = A_{11}$ (a densidade espectral na borda inferior tem um comportamento similar). Antes de analisar as informações que A_1 podem nos fornecer, é preciso ter claro que para sistemas ferromagnéticos a relação de dispersão para ondas de spin com comprimento de onda grande seria dada por $\omega(\mathbf{q}) = Dq^2$, onde D é chamada de constante de rigidez. Por outro lado, para o caso de sistemas antiferromagnéticos (correlação entre as duas bordas da fita) a relação de dispersão seria linear, $\omega(\mathbf{q}) = Kq$, onde K também é uma constante de rigidez [56]. Para as ZGNRs a energia da onda de spin aumenta com o vetor de onda, como normalmente acontece, mas a dependência de \mathbf{q} não é quadrática, como veremos em seguida.

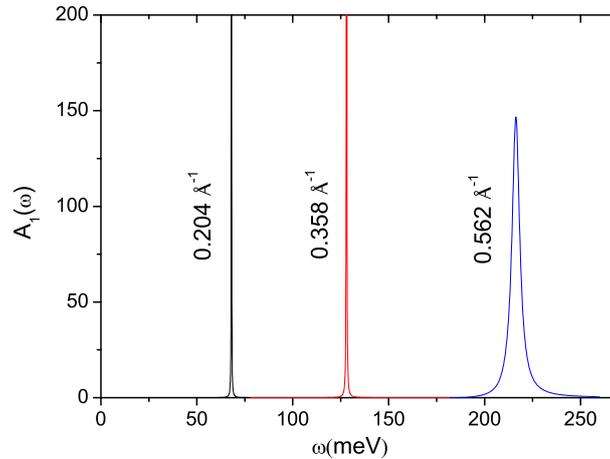


Figura 28: Densidades espectrais associadas com ondas de spin projetadas na borda superior, para uma nanofita neutra com 8 átomos de largura, para vetores de onda selecionados (indicados na figura).

Como as nanofitas apresentam dois tipos de acoplamentos entre os spins, um devido ao acoplamento ferromagnético ao longo da fita e outro ao acoplamento antiferromagnético entre as duas bordas da fita, a relação de dispersão deverá apresentar estes dois tipos de contribuições. Um gráfico da relação de dispersão deduzida da posição dos picos da densidade espectral (fig. 29) mostra que esta relação de dispersão é quase linear para largura de fitas pequenas (8 átomos) devido ao acoplamento antiferromagnético entre as bordas. A medida que largura de fita é incrementada o acoplamento antiferromagnético

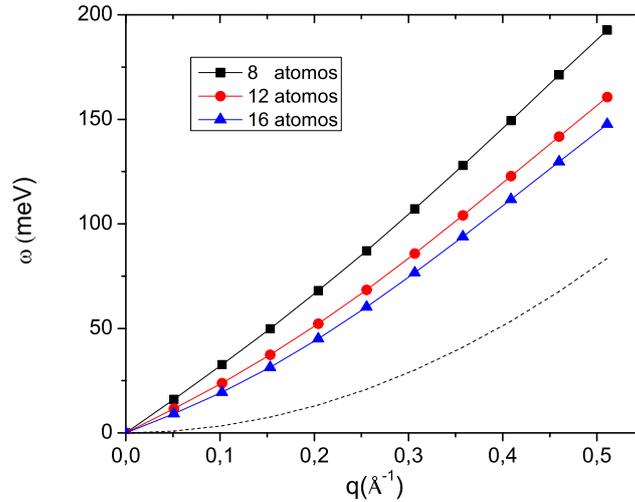


Figura 29: Relação de dispersão das ondas de spin obtida a partir dos picos da densidade espectral, para diferentes tamanhos de fitas. A curva tracejada corresponde a relação de dispersão quadrática encontrada nos cálculos adiabáticos [22].

vai diminuindo e o acoplamento ferromagnético começa a ser mais notável. Cálculos de energias de excitações de spin baseados na aproximação adiabática têm sido reportados [22], indicando uma relação de dispersão de energia quadrática no vetores de onda com uma constante de rigidez de $320 \text{ meV}\text{Å}^2$. Esta relação de dispersão é apresentada na figura 29, em linhas tracejadas, para comparação. Embora as energias encontradas usando a abordagem adiabática sejam da mesma ordem que as obtidas via cálculos dinâmicos, a discrepância entre as dependências com o vetor de onda é muito grande.

O tempo de vida da onda de spin ($\Delta t \approx h/\Delta\omega$) de vetor de onda \mathbf{q} e energia ω é inversamente proporcional à densidade das excitações de Stoner (dada pela função espectral A^0 associada com a susceptibilidade não interagente χ^0). Estas excitações de Stoner estão relacionadas com a densidade de magnons A_i através da largura de linha ($\Delta\omega$), a qual é medida à meia altura do valor máximo de $A_1(\omega)$. Na figura 30, observamos a largura de linha como função do vetor de onda \mathbf{q} . Para pequenos vetores de onda os picos da onda de spin são extremadamente estreitos (largura de linha tendendo a zero) indicando um tempo de vida grande para a onda de spin. Isto é compatível com a existência de um patamar para as excitações de Stoner, que é da ordem do gap semiconductor destas nanofitas, como foi observado quando calculamos a DOS na fig. 16. Apenas ondas de spin com energias iguais ou maiores do que gap de energia são amortecidas. Isto significa que a dinâmica de spin para baixas energias (representada por ondas de spin com grande comprimentos de onda) pode ser bem descrita por hamiltonianos de spins localizados efetivos.

A medida que o comprimento de onda se torna menor, a natureza itinerante do sistema se revela. Desta forma um hamiltoniano ferromagnético de Heisenberg simples não deve ser um modelo apropriado para descrever os graus de liberdade desses nanosistemas de carbono.

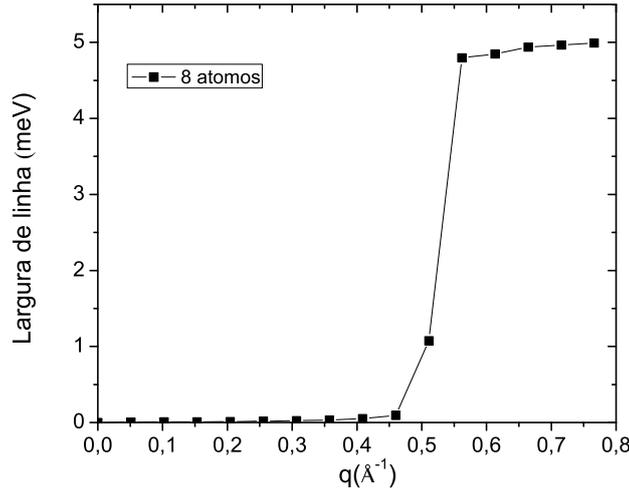


Figura 30: Largura de linha em função de vetor de onda

A estabilidade de estados de borda e o magnetismo de borda em ZGRNs tem sido discutidas recentemente [34],[57]. Cálculos de DFT [57] mostram que mediante três mecanismos naturais, tais como reconstrução de bordas, bordas passivadas e bordas fechadas é possível reduzir dramaticamente os estados de borda. Neste mesmo trabalho, os autores mostram que se a fita tem estados magnéticos, estes estados não são estáveis à temperatura ambiente e a presença de defeitos de borda é outro motivo para que os momentos magnéticos sejam aniquilados. Um incremento gradual de dopagem de carga pode também suprimir a transição magnética. Portanto, o momento magnético por átomo tende a ser menor até que eventualmente desapareça e o sistema se torne não magnético.

O controle da densidade de portadores é muito atraente do ponto de vista de suas inúmeras aplicações. As flutuações de carga no grafeno são da ordem de $n_{2D} = 10^{11} \text{cm}^{-2}$ e por meio de um voltagem de porta pode-se dopar o sistema injetando portadores de carga com concentrações até $n_{2D} = 10^{12} - 10^{13} \text{cm}^{-2}$. Tais, substratos [58],[59] induzem concentrações de carga ($n_{2D} = 10^{11} - 10^{13} \text{cm}^{-2}$) que corresponderiam a níveis de dopagem δN entre 0.006 e 0.06 elétrons/buracos por átomo de borda, no caso de 12-ZGNR. Os níveis de dopagem estão dados por $\delta N = n_{2D}WA/N_C^{bor da}$ [57], onde A é a constante da rede na direção periódica, W é a largura da fita, e $N_C^{bor da}$ é o número de átomos de carbono

da borda por célula unitária.

O recurso de dopar a sistema abre uma possibilidade muito interessante: por meio do controle da densidade de elétrons somos capazes de ajustar o tempo de relaxamento das excitações de spin em grafeno. No que segue, usamos níveis de dopagens que estão dentro da faixa experimental. Como foi mostrado acima, ondas de spin com comprimento de onda grande são essencialmente não amortecidas em nanofitas de grafeno neutras. Ao aplicar um dopagem na fita uma variação na densidade de estados é induzida. Para uma dopagem pequena, elétrons começam a ocupar estados perto ao mínimo da banda de condução (ver figura 31). Estas mudanças na densidade eletrônica podem induzir amortecimentos na onda de spin bastante grandes, reduzindo consideravelmente o tempo de relaxamento das excitações de spin e um deslocamento na energia da onda de spin, como é mostrado na figura 32(a). O origem deste amortecimento é simples de entender: a densidade de modos de Stoner é muito reduzida à pequenas energias numa fita de grafeno sem dopagem já que a densidade de estados perto a nível de Fermi (E_F) é nula (as nanofitas sem dopagem são semicondutoras).

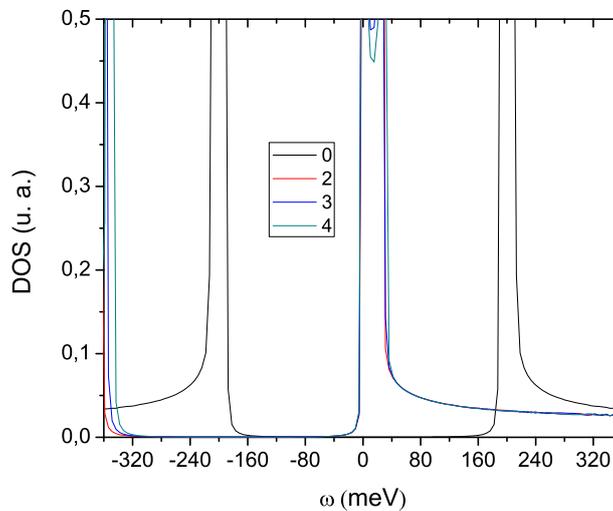


Figura 31: Densidade de estados para diferentes níveis de dopagem (0, 2, 3 e 4 mili-elétron átomo⁻¹) para uma fita de 8 átomos de largura

A medida que a densidade de estados é incrementada pela voltagem de porta, a DOS aumenta para energias perto à E_F , como mostrado na figura 31, dando origem a uma melhora significativa da densidade de modos de Stoner. Como é bem conhecido, o amortecimento de ondas de spin em sistemas itinerantes ocorre através de decaimento de magnons em modos de Stoner. Na figura 32(b) mostramos como a densidade de modos de Stoner, para uma energia da onda de spin é aumentada pelo incremento da densidade

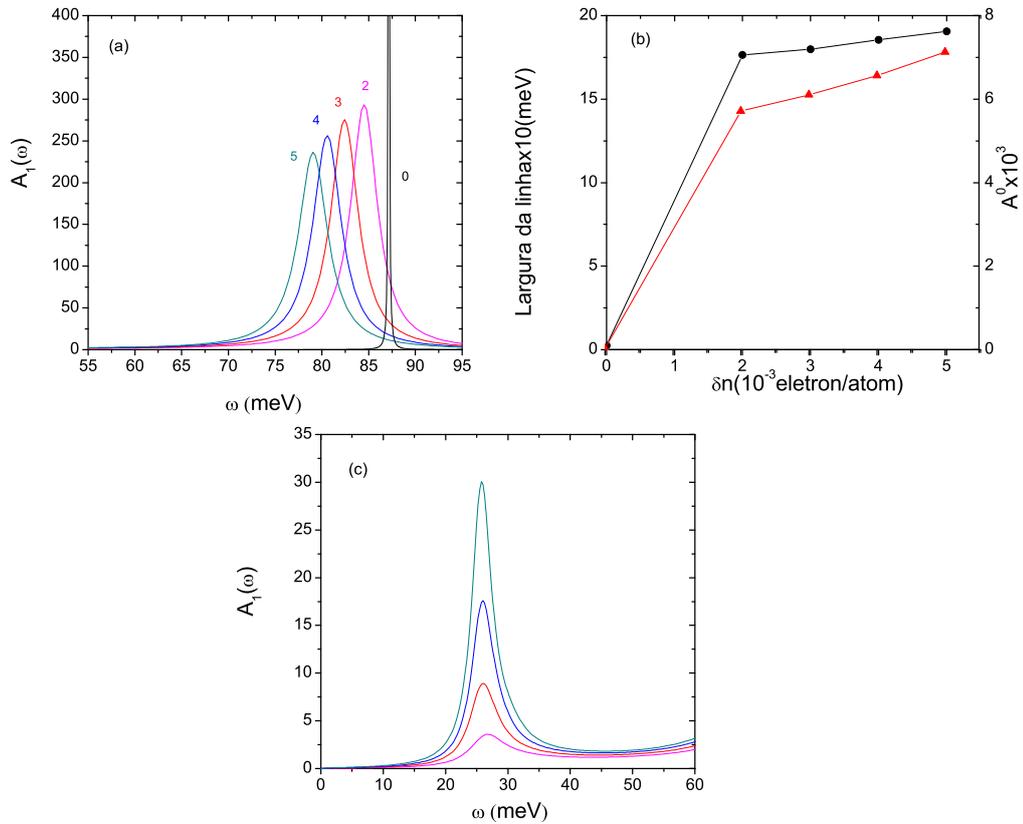


Figura 32: (a) Densidade espectral para $q = 0.314 \text{ \AA}^{-1}$ e diferentes níveis da dopagem (0, 1, 2, 3 e 4 mili-elétron átomos $^{-1}$) para uma nanofita de 8 átomos de largura. (b) Largura de linha em função da dopagem (círculos cheios, escala no lado esquerdo) e densidade de modos de Stoner A^0 para cada energias de ondas de spin (triângulos cheios, escala no lado direito) (c) Densidade espectral à baixas energias para um mesmo vetor de onda e níveis de dopagens. Note que a densidade espectral é absolutamente plana nesta região para uma dopagem zero

eletrônica.

A susceptibilidade não interagente χ^0 aparece no denominador da susceptibilidade dinâmica χ^{+-} , como indicado na equação (4.69). Sua parte imaginária é responsável pelo tempo de vida finito de ondas de spin em magnetos itinerantes; sua parte real produz um deslocamento nas frequências das ondas de spin, da mesma maneira como a forças dissipativas deslocam a frequência natural de osciladores mecânicos. Assim, o aumento do amortecimento também implica um maior deslocamento da frequência, como observado.

Existe uma outra faceta para o início de um amortecimento forte nas ondas de spin em ZGNRs. Excitações de spin com um tempo de vida infinito (ou extremamente longo) são associadas com spins fortemente localizados, enquanto ondas de spin fortemente amorte-

cidas são encontradas em sistemas onde o magnetismo é itinerante na natureza. Portanto, este sistema pode ser ajustado para ser magneto localizado ou itinerante, com a mudança de um único parâmetro, facilmente acessível experimentalmente. É uma perspectiva extremamente interessante que este tipo de controle esteja disponível em ZGRNs.

O tempo de vida da onda de spin em ZGRNs pode ser dramaticamente reduzido, como acabamos de ver, para uma dopagem modesta (tão pequena como 10^{-3} elétron átomo $^{-1}$). Ao incrementar a dopagem notamos que o alinhamento ferromagnético ao longo das bordas torna-se instável. Um sinal desta instabilidade é o aparecimento de um modo da onda de spin muito suave quando a dopagem é aumentada, como pode ser visto na figura 32(c).

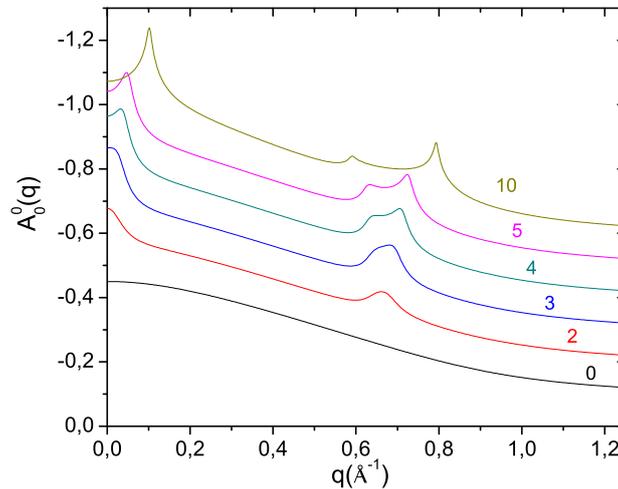


Figura 33: Densidade espectral na aproximação de campo médio $A_0^0(q)$ para diferentes valores de dopagem e interação de Coulomb efetiva, $U = 2eV$. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização. Os níveis de dopagem considerados são 0, 2, 3, 4, 5, 10 mili-elétrons átomo $^{-1}$, e estão indicados na figura.

A instabilidade do alinhamento ferromagnético pode ser confirmada através da análise do comportamento da susceptibilidade transversa na aproximação do campo médio à frequência nula, $A_0^0(\mathbf{q}) = \chi^0(\mathbf{q}, \omega = 0)$, como uma função de vetor de onda. Em um sistema ferromagnético, $A_0^0(q)$ tem um único máximo em $q = 0$, tal como é ilustrado na figura 33 pela curva de dopagem zero. Quando a dopagem é incrementada, um pico se desenvolve perto de $q = 0$, até que para uma dopagem suficientemente grande (da ordem de 0.004 elétron átomo $^{-1}$), um máximo pronunciado aparece para um valor finito de vetor de onda q . A existência de picos em $A_0^0(\mathbf{q})$ à valores finitos de q significa que o verdadeiro estado fundamental deste sistema não é ferromagnético ao longo das bordas,

mas provavelmente uma densidade de onda de spin caracterizada por esses vetores de onda.

Uma virtude de nosso modelo simples é que podemos ajustar os parâmetros e explorar vários comportamentos de forma direta. Mudando a intensidade U da interação de Coulomb podemos analisar as variações no nível de dopagem para as quais a instabilidade aparece. Uma proposta interessante seria a de estudar o comportamento desta variação de forma sistemática, traçando, por exemplo, um diagrama de fase de tipo $Ux\delta n$, para um diagnóstico mais completo.

5 *Dispositivos de Grafeno*

No capítulo anterior mostramos que as excitações de spin de nanofitas de grafeno infinitas com bordas zigzag têm uma relação de dispersão linear para o caso de fitas com largura pequena devido ao acoplamento antiferromagnético entre as magnetizações de bordas opostas. Vimos também que a aplicação de uma voltagem de porta induz um forte amortecimento das ondas de spin reduzindo consideravelmente o tempo de relaxação e uma mudança em suas energias. Neste capítulo vamos considerar a possibilidade de se construir um dispositivo baseado em ZGNRs. Portanto, conectamos uma ZGNR finita à dois contactos metálicos, descritos, por simplicidade, por ZGNRs semi-infinitas. Na seção 5.2 vamos estudar as propriedades de transporte para uma nanofita finita unida a conectores metálicos. Primeiro, observaremos o comportamento da condutância de uma fita central sem levar em conta a interação de Coulomb, quando se aplica uma voltagem de porta nos conectores. Em seguida, observamos como as propriedades de transporte se modificam e como os padrões de interferência de Fabry-Pérot estão presentes quando consideramos a interação de Coulomb na fita central. A possibilidade de ativar os modos de precessão da magnetização e controlar seu tempo de vida por meios eletrostáticos é realmente muito promissora com um grande potencial de aplicações. Para este fim é importante saber se a magnetização nas bordas é preservada em nanofitas finitas e como as excitações de spin são afetadas, por exemplo, pelo tamanho finito da região magnética, como observaremos na seção 5.3.

5.1 Transporte quântico eletrônico

Nesta seção vamos mostrar o formalismo utilizado para calcular propriedades de transporte eletrônico no regime quase-balístico. O formalismo que usaremos é válido para tamanhos de sistemas no qual os elétrons se comportam coerentemente. Medidas de transporte de elétrons feitas em grafeno mostram que o comprimento de coerência de fase é da ordem de alguns microns [62] e portanto, o formalismo de Landauer se ajusta a este

tipo de sistemas. Uma descrição mais detalhada é apresentada por Datta [61].

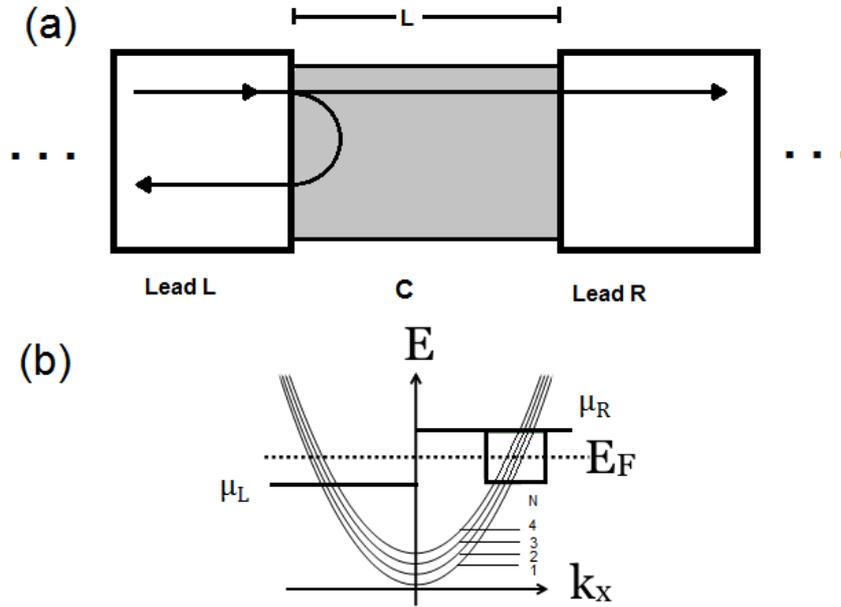


Figura 34: (a) Esquema de transmissão no formalismo de Landauer. Dois reservatórios estão ligados através de contacto semi-infinitos a um dispositivo central C. (b) Relação de dispersão para diferentes bandas de energia de um condutor estreito

Na figura 34 mostramos como o problema de transporte pode ser modelado no formalismo de Landauer: A região de espalhamento central (C) contendo um condutor nanoscópico (fita) está ligada a dois conectores semi-infinitos que se encontram a diferentes potenciais químicos μ_L e μ_R . Estes conectores são por hipótese “sem reflexão”, isto é, elétrons que entram não são refletidos pelo outro conector de modo que os dois conectores são independentes uns do outro. Os elétrons originados do conector R povoam os estados $-k$ do condutor e se transmitem sem reflexão dentro do conector L . Da mesma forma, os elétrons originados no conector L povoam os estados $+k$ do condutor e são transmitidos sem reflexão para o conector R . A baixas temperaturas a corrente é definida pelos estados $+k$, compreendidos entre μ_L e μ_R . Cada modo se associa a uma banda eletrônica do condutor com uma relação de dispersão $E(N, k)$, sendo N o índice de bandas. O número de modos transversais para uma dada energia E se obtém contando o número de bandas por debaixo de E , ou seja,

$$M(E) = \sum_N \nu(E - \epsilon_N), \quad (5.1)$$

onde $\epsilon_N = E(N, k = 0)$ é a energia do nível mais baixo da banda N . Consideremos uma corrente associada a um modo transversal cujos estados são ocupados de acordo

com uma função de distribuição $f^+(E)$. A corrente transportada por estado eletrônico vem determinada por $I = e\frac{1}{L}\nu_k$, onde ν_k é a velocidade do portador no estado k e L é o comprimento do condutor. A corrente eletrônica I^+ carregada pelos estados $+k$ pode ser escrita como

$$I^+ = \frac{e}{L} \sum_k \nu f^+(E) = \frac{e}{L} \sum_k \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} f^+(E). \quad (5.2)$$

Transformando a soma em k em uma integral de acordo com

$$\sum_k \rightarrow 2 \frac{L}{2\pi} \int dk, \quad (5.3)$$

obtemos

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{\epsilon}^{\infty} f^+(E) dE, \quad (5.4)$$

onde ϵ é a energia de corte de cada modo. Podemos estender este resultado para uma guia de ondas de modos múltiplos e escrever a corrente I^+ , transportada por todos os estados $+k$ no condutor, como

$$I^+ = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} f^+(E) M(E) dE, \quad (5.5)$$

onde $M(E)$ é o número de modos acima da energia de corte, para uma dada energia E . Assumindo que o número de modos M é constante em um intervalo de energia $\mu_1 > E > \mu_2$ podemos escrever

$$I^+ = \frac{2e^2}{h} M \frac{\mu_1 - \mu_2}{e}, \quad (5.6)$$

e portanto, a condutância balística entre os contactos é dada por

$$G_c = \frac{2e^2}{h} M. \quad (5.7)$$

No formalismo de Landauer

$$G(E) = \frac{2e^2}{h} M T(E), \quad (5.8)$$

onde $T(E)$ representa a probabilidade média de que um elétron seja transmitido desde

um contato da esquerda até o contato da direita. Se define um quantum de condutância como

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}. \quad (5.9)$$

Note que se $T = 1$ recuperamos a expressão obtida para o caso balístico.

Seguindo o desenvolvimento teórico apresentado no capítulo 2, baseado no formalismo da função de Green, podemos escrever a função de transmissão em termos das funções de Green [61]

$$T(E) = Tr[\Gamma^L(E)G_C^r(E)\Gamma^R(E)G^a(E)], \quad (5.10)$$

onde $G_C^{r(a)}$ é a função de Green retardada (avançada), que descreve o sistema central finito e $\Gamma^{L(R)}$ é a função que descreve o acoplamento do conductor central ao conector da esquerda (direita) que por sua vez é dada por

$$\Gamma^{L(R)}(E) = i(\Sigma^{L(R)}(E) - \Sigma^{\dagger L(R)}(E)), \quad (5.11)$$

onde $\Sigma^{\dagger L(R)}$ são autoenergias que descrevem o efeito dos conectores sobre o sistema central, e dadas pela equação (2.60). Em nosso trabalho a maior parte das funções de Green foram obtidas numericamente a partir do método de dizimação apresentado no capítulo 2.

5.2 Condutância em nanofitas finitas

A capacidade de ajustar as propriedades das nanofitas de grafeno por meio de modificações da largura da nanofita e da estrutura de borda permite novas propostas de aplicações em dispositivos na área da eletrônica e spintrônica. Com o intuito de entender melhor alguns dos resultados que mostraremos ao final deste capítulo, apresentamos primeiro alguns resultados obtidos de condutância e densidade de estados para uma estrutura simples formada por uma ZGNR finita unida a ZGNRs semi-infinitas, sem considerar interação de Coulomb. Portanto, usaremos inicialmente o valor de $U=0$ para a fita central e para a região dos contatos. Como é bem conhecido as curvas da condutância de sistemas cujo transporte segue o regime balístico são caracterizadas por degraus cujas posições de energia estão relacionadas aos extremos das subbandas de energia [5], [60]. Ao aumentar ou diminuir a energia a partir do nível de Fermi $E_f = 0$, diferentes subbandas passam a contribuir para o transporte eletrônico. Isto faz com que a condutância aumente propor-

cionalmente com o número de canais disponíveis, como podemos observar na figura 35(a) e (b) que mostra a densidade de estados eletrônicos e a condutância de uma ZGNR com 8 átomos de largura.

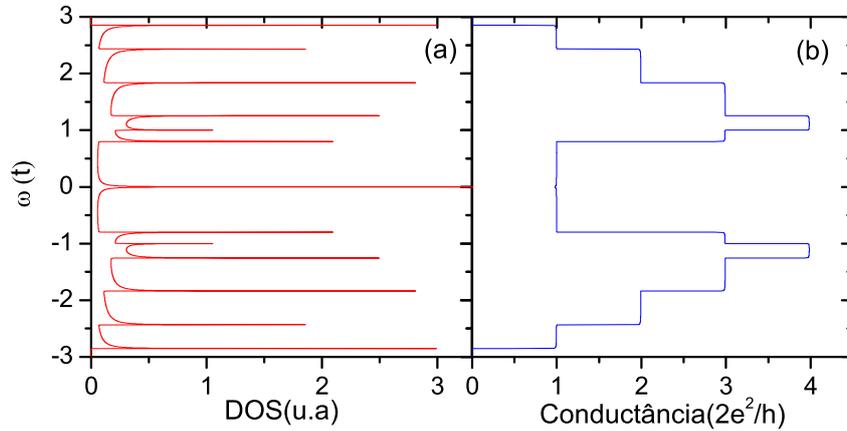


Figura 35: (a) Densidade de estados e (b) condutância de uma fita zigzag com 8 átomos de largura.

Quando uma voltagem de porta é aplicada aos conectores as curvas de transporte são alteradas. Na figura 36 mostramos que dependendo da magnitude da barreira do potencial definida pela voltagem de porta dos conectores, a condutância vai apresentar um gap com uma largura compreendida entre $0 < \omega < V_g$. Neste caso podemos observar ressonâncias de zero condutância e alguns picos no gap da condutância, devido a presença de estados localizados. Também podemos observar que ao se incrementar V_g oscilações na condutância começam a se manifestar, devido as interferências quânticas, que são conhecidas como oscilações de Fabry-Pérot. Ao se mudar as energias relativas entre a região central e os contactos, criamos barreiras de potencial que atuam como interfaces nas quais ocorrem reflexão e transmissão eletrônica. Uma cavidade óptica de Fabry-Pérot consiste em espelhos altamente refletivos, que é usada frequentemente como um espectrômetro óptico na qual se observa transmissões dadas por ressonâncias muito bem definidas. Do ponto de vista eletrônico, podemos também pensar numa cavidade de Fabry-Pérot, exibindo padrões de interferência construtiva provenientes das reflexões que ocorrem nas junções das distintas regiões do dispositivo. Este tipo de oscilações também é obtido quando o acoplamento entre a fita central e os conectores é diferente do hopping entre os átomos da rede, como é apresentado na figura 37. Observamos ainda que os máximos de transmissão ocorrem praticamente para os mesmos valores de energia, embora, a medida que o acoplamento é reduzido a condutância entre os picos, se reduza praticamente a zero. Este fenômeno é chamado de transmissão ressonante através dos níveis atômicos do sistema finito. Ex-

perimentos de transporte em nanotubos de carbono, mostraram que a condutância de nanotubos de carbono finitos exhibe padrões de interferência de Fabry-Pérot [64].

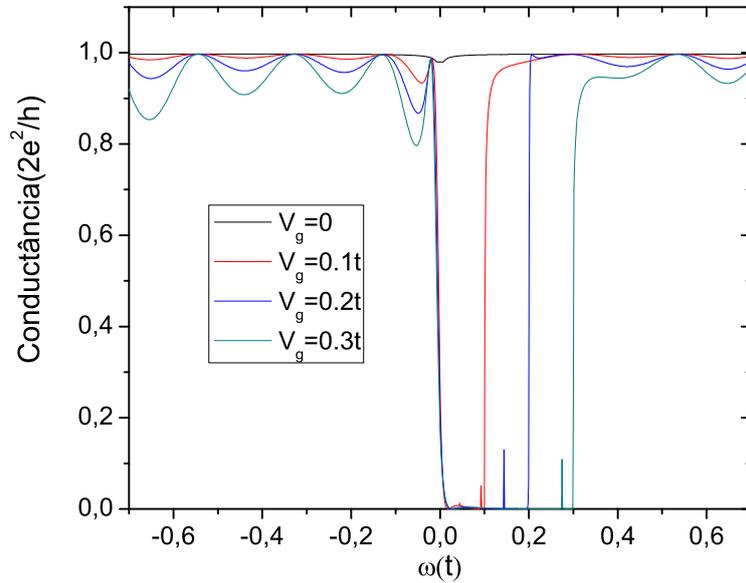


Figura 36: Condutância de uma fita zigzag com 8 átomos de largura e diferentes valores de voltagem de porta V_g aplicado aos conectores.

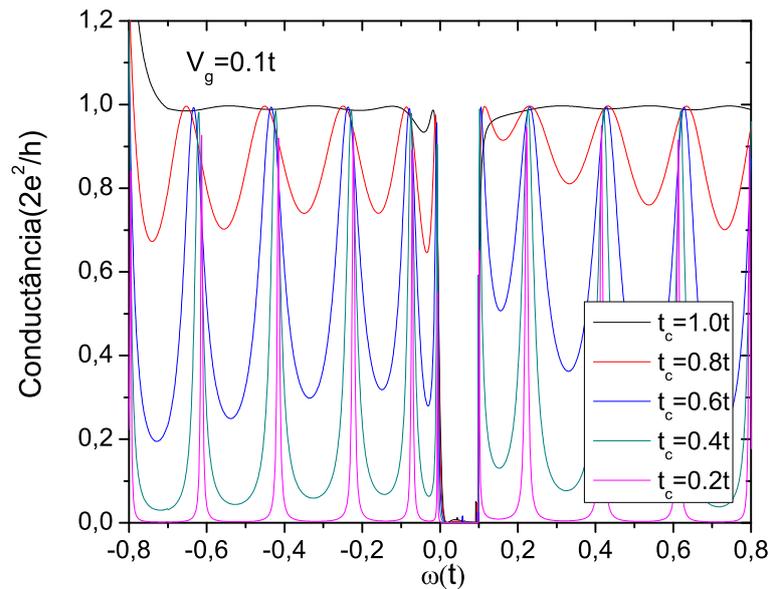


Figura 37: Condutância de uma fita zigzag com 8 átomos de largura, para uma voltagem de porta $V_g = 0.1t$ aplicada aos conectores e diferentes valores de intensidade de hopping t_c entre a fita central e os contatos.

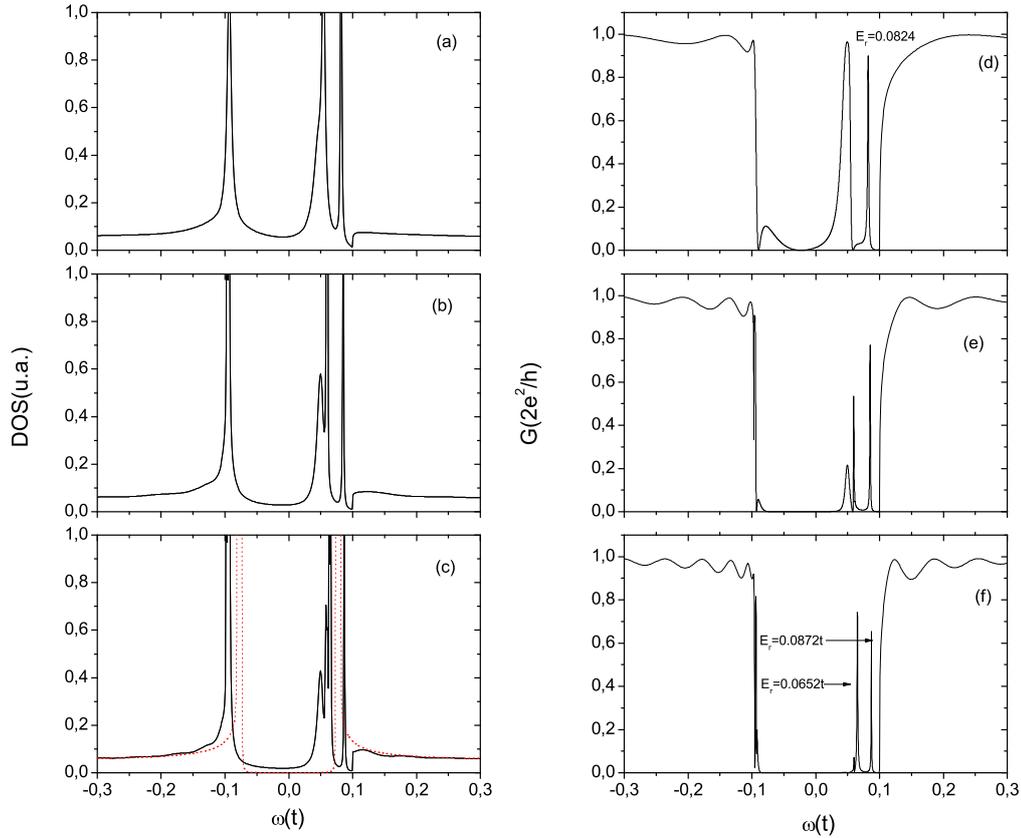


Figura 38: Densidades de estados e condutância para uma nanofita com $M=8$ e $N=10$ (a,d), $N=20$ (b,e) e $N=30$ átomos (c,f), respectivamente. A linha tracejada no painel (c) corresponde à DOS para uma fita zigzag infinita com $M=8$ átomos.

Vamos incluir agora na descrição eletrônica a interação de Coulomb na parte central do sistema. Devemos lembrar que no caso de $U \neq 0$ a densidade de estados eletrônicos para uma fita ZGNR infinita exibe um gap na energia de Fermi cuja largura depende da largura da fita e da intensidade de U . Para o caso finito há alterações significativas na densidades de estados como mostrado na figura 38(a,b e c), onde foi considerado três exemplos de ZGNR finitas. À medida que se aumenta o comprimento do dispositivo central (painéis de cima para baixo) podemos ver claramente que a densidade de estados tende à zero na região perto no nível de Fermi e que a densidades de estados total tende à solução da fita infinita (linhas tracejadas no panel c). Os resultados da condutância para os mesmos sistemas são apresentados nos painéis do lado direito da figura 38. Vale a pena mencionar que o estado fundamental do sistema é antiferromagnético na direção transversal e elétrons com spin up e down presentes apresentam a mesma probabilidade de transmissão. Quando o comprimento da nanofita central aumenta, a probabilidade de transmissão eletrônica é cada vez menor no intervalo da energia $-\delta/2 < \omega < \delta/2$ onde δ

é o intervalo de energia correspondente ao gap de uma nanofita infinita de mesma largura, tendo em conta interação de Coulomb.

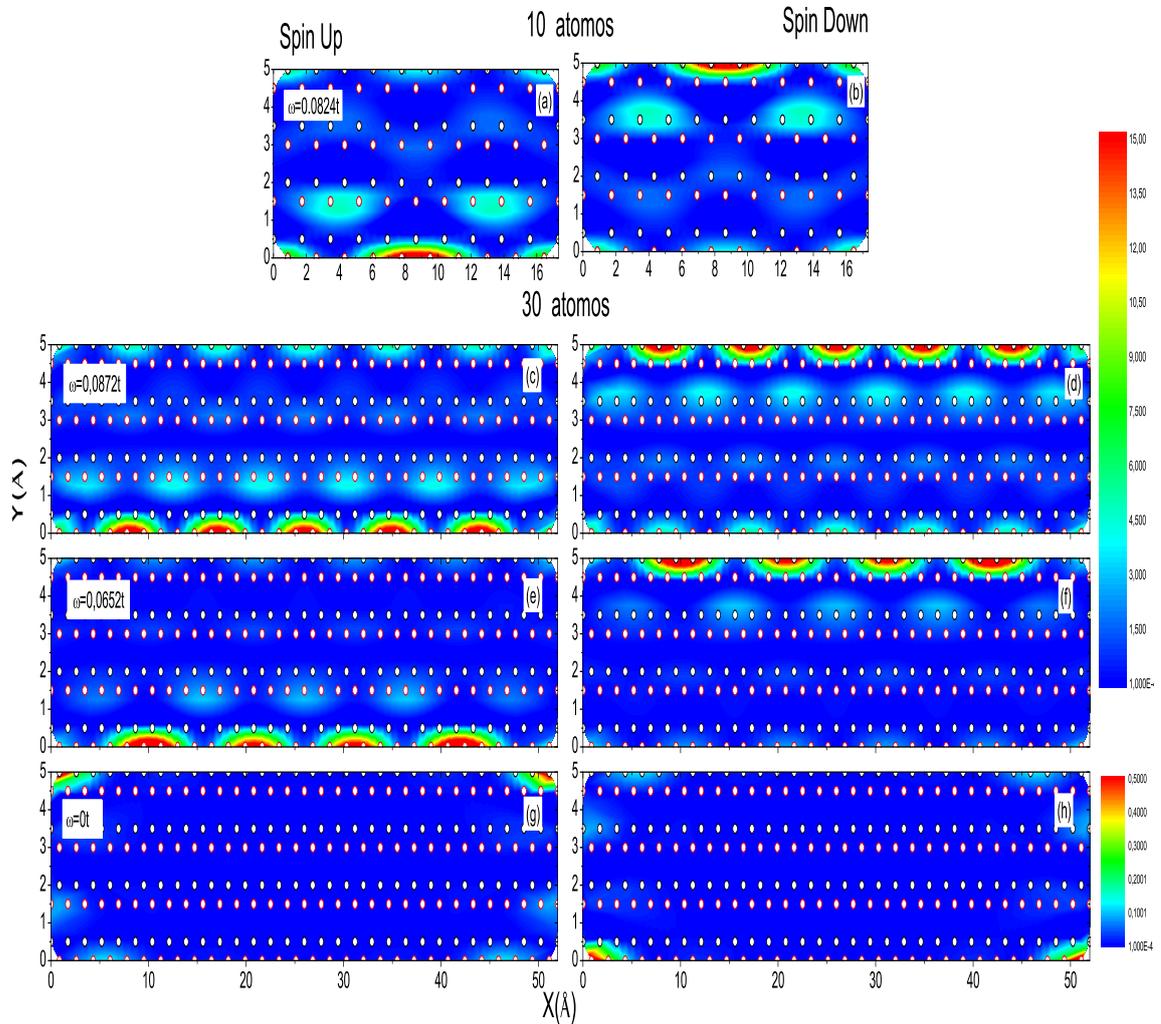


Figura 39: Gráfico de contorno da densidade de estados local de uma nanofita com diferentes valores de N e para diferentes energias de ressonância E_R . Os painéis esquerdo e direito correspondem as componentes de spin up e down, respectivamente: (a) e (b) $E_R = 0.0824t$, $N = 10$, (c) e (d) $E_R = 0.0872t$, $N = 30$, (e) e (f) $E_R = 0.0652t$, $N = 30$. Os painéis (g) e (h) correspondem a estados localizados com $E_R = 0$ e $N = 30$.

Na região do gap de energia, o sistema apresenta dois tipos de estados ressonantes: (i) um correspondente a estados localizados com transmissão zero (reflexão perfeita), e outro (ii) relacionado à estados ligados. Estes estados ligados são identificados na densidade de estados eletrônica e na condutância, como picos em energias particulares. O comportamento ressonante é determinado por interferências quânticas da função de onda eletrônica no sistema, que viajam para frente e para trás formando estados estacionários

na região central (estados tipo poço quântico).

Para analisar melhor este comportamento ressonante, graficamos a distribuição espacial da função de onda, dada pela densidade de estados local para determinadas energias ressonantes. Desta forma, mostramos na figura 39 um mapa de contorno da densidade de estados na parte central das nanoestruturas estudadas. As cores revelam a intensidade da DOS.

Em primeiro lugar examinamos na energia $\omega = 0.0824t$, correspondente ao pico da DOS marcado na figura 38(d), para uma nanofita de $N = 10$. A DOS das componentes spin up e down desse estado ligado são mostradas na coluna direita e esquerda da figura 39 (a) e (b), respectivamente. A simetria espacial presente na direção longitudinal são marcados por nodos e máximos na amplitude da LDOS ao longo da borda da fita. Um número de estados ligados aparece quando se incrementa a largura da fita, como no caso de $N = 30$ onde picos ressonantes são encontrados em $\omega = 0.0652t$ (fig. 39(e) e (f)) e $\omega = 0.0872t$ (fig. 39(c) e (d)). Nas figuras 39(g) e (h) se observa que $\omega = 0t$ uma concentração de carga nas junções somadas a uma DOS praticamente nula em todos os sítios do condutor central.

5.3 Ondas de spin em nanofitas finitas

Vamos agora nos concentrar nas excitações de spin geradas nos dispositivos de nanofitas de grafeno. Como a contribuição principal para o espectro das excitações de spin vem das bordas, onde os momentos magnéticos são pelo menos 10 vezes maior do que aqueles dos átomos interiores, é razoável nos limitarmos a analisar a projeção da densidade espectral numa das bordas (o comportamento da borda oposta é simétrico). Devido a finitude da região magnética, as excitações de spin têm um caráter de onda de spin estacionária ao longo da borda da nanofita. Para identificar esses modos de forma mais clara diagonalizamos a matriz da susceptibilidade $[\chi](\omega)$ com elementos $\chi_{ij}(\omega)$, onde i, j correspondem a índices que variam ao longo dos sítios atômicos da borda. A densidade espectral associada aos diferentes modos de onda de spin estacionários é obtida da parte imaginária dos autovalores λ_n de $[\chi](\omega)$, com $n = 1, 2, \dots, N$ [46]. Vale a pena mencionar que o estado fundamental magnético, como mostramos no capítulo 3, foi calculado de forma autoconsistente, usando aproximação de Hartree-Fock.

Vamos analisar aqui o caso específico de uma fita com $N = 10$ átomos na borda e 8 átomos de largura. Este exemplo de nanofita deveria apresentar 10 modos de onda de

spin estacionária, que deveriam estar associados à 10 picos distintos na densidade espectral total da borda, que é dada por [52]

$$A(\omega) = -\Im \sum_{n=1}^{10} \lambda_n(\omega). \quad (5.12)$$

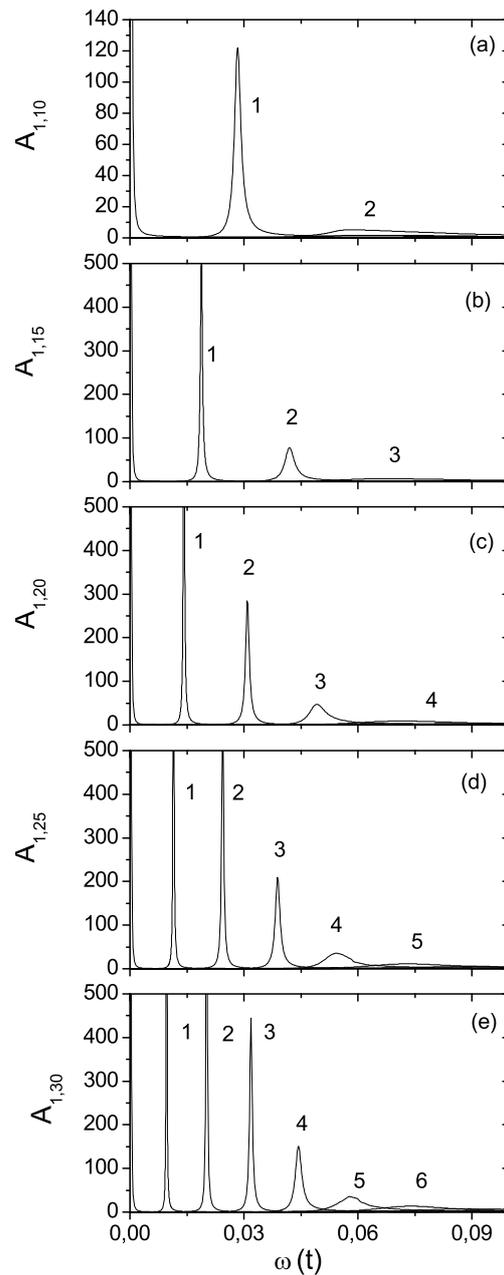


Figura 40: Densidade espectral associada com ondas de spin projetadas na borda superior para nanofitas com $M = 8$, (a) $N = 10$, (b) 15, (c) 20, (d) 25 e (e) 30 átomos, para uma voltagem de porta $V_g = 0.1t$, aplicada aos conectores.

No entanto, vemos que os modos de energia mais altas são fortemente amortecidos tornando-os mais difíceis de serem observados. A tendência é essencialmente a mesma

para fitas mais longas, como é mostrado na figura 40, que mostra os resultados de fitas de $N = 10, 15, 20, 25$ e 30 átomos. No entanto, para fitas mais longas os modos são mais estreitamente espaçados e há um número maior de modos na região de energias menores, que são ainda menos amortecidos e mais fáceis de se observar. É instrutivo analisar a frequência do modo em função do índice do modo. O comprimento de onda da onda de spin estacionária é inversamente proporcional ao índice do modo. Em um sistema puramente ferromagnético, se esperaria uma dependência quadrática da frequência com o índice do modo para os primeiros modos (modos com vetor de onda pequeno). Quando correlações antiferromagnéticas estão presentes há uma contribuição linear dominante na relação de dispersão. Isto tem sido observado em nanofitas infinitas e também é válido para nanofitas finitas, como pode ser visto nos resultados apresentados na figura 41(a).

Vamos agora estudar o tempo de vida das ondas de spin estacionárias. É sabido que a contribuição principal do amortecimento das excitações de spin em magnetos itinerantes vem do decaimento em excitações de Stoner. Como as ZGNRs infinitas são isolantes, as excitações de spin de nanofitas são não amortecidas exceto para os casos nas quais as energias de excitação ultrapassam o gap de energia, como foi mostrado no capítulo anterior.

Quando as nanofitas finitas são acopladas à conectores metálicos, alguns estados destes conectores preenchem o gap da nanofita, proporcionando um reservatório de excitações de Stoner. Assim, mesmo à pequenas energias, as excitações de spin são amortecidas em fitas finitas. Além disso, a densidade de modos de Stoner aumenta linearmente com a energia a frequências baixas. Portanto, a dependência entre a largura de linha e o comprimento da nanofita será controlada por dois fatores: (1) o surgimento de estados no gap devido ao acoplamento com os contatos metálicos e (2) a mudança de energia da onda de spin estacionária com o comprimento da fita. No entanto, ambos os efeitos tendem a diminuir a largura de linha a medida que se incrementa o comprimento da fita. Este análise qualitativa é confirmada pelos resultados mostrados na figura 41(b), onde a largura de linha do modo de excitação de energia mais baixo é apresentada em função do comprimento da fita, representado pelo número de átomos. Na figura 41(c) mostramos que o comportamento da largura de linha é bastante similar para o caso dos primeiros seis modos, representados por símbolos diferentes na figura.

Como notamos na discussão feita no capítulo 3, através do aumento da voltagem de porta V_g aplicado aos conectores metálicos, os momentos magnéticos próximos às junções são mais fortemente aniquilados. Isto provoca um “comprimento efetivo” da

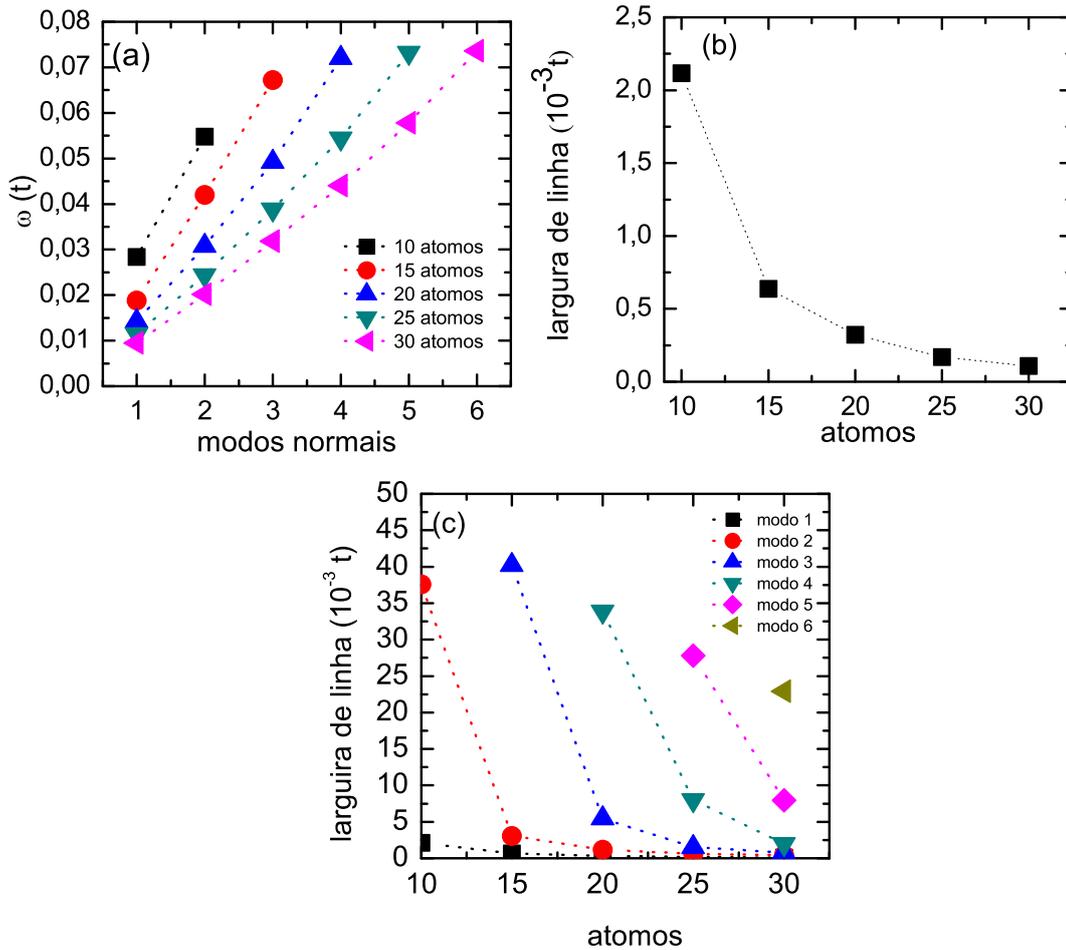


Figura 41: (a) Energia de excitação em função do número de modos para diferentes larguras de fitas e (b) largura de linha para o primeiro modo e (c) para modos maiores em função do tamanho da fita.

região magnética que pode ser controlado eletrostaticamente. As energias das ondas de spin estacionária dependem do comprimento efetivo da região magnética. Desta forma, controlando-se o comprimento efetivo é possível ajustar as energias de excitação de spin. Este efeito apesar de não ser muito grande, devido à localização forte dos modos mais baixos, pode ser de interesse prático. Na figura 42 ilustramos o efeito graficando a densidade espectral na região dos primeiros 5 modos para uma nanofita com $N = 30$ e três diferentes valores de voltagem de porta V_g . As linhas tracejadas são uma guia para os olhos, para ilustrar os desvios em energia obtidos a medida que se varia a intensidade da voltagem de porta.

Apresentamos também um estudo do comportamento do tempo de vida das excitações de spin, analisando como os tempos podem depender da intensidade do acoplamento t_c entre a nanofita e os conectores metálicos não magnéticos. observamos que não é

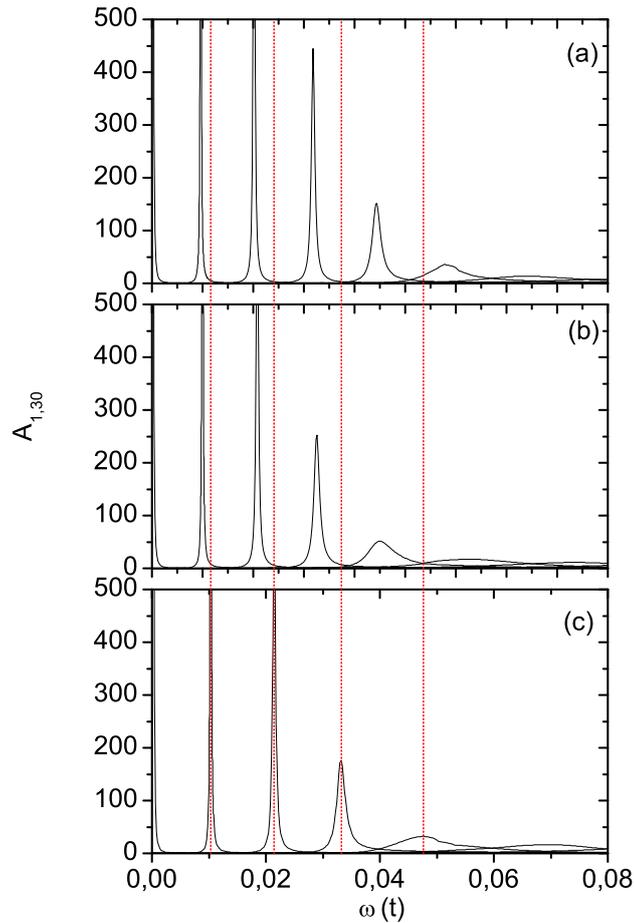


Figura 42: Densidade espectral para uma nanofita com $N = 30$ átomos e diferentes voltagens de porta: (a) $V_g = 0.1t$, (b) $V_g = 0.2t$, e (c) $V_g = 0.3t$.

fácil prever, mesmo qualitativamente, os efeitos da variação dos hoppings entre a fita e os conectores. Na figura 43 apresentamos o comportamento da densidade de estados eletrônicos em função da energia a medida que t_c diminui, ou seja, a nanofita vai se desacoplando dos conectores. Como podemos observar, ao diminuir o hopping a densidade de estados no nível de Fermi tende a diminuir, e para $t_c \leq 0.6t$ a se anular. Se esperaria, portanto, que as excitações de Stoner diminuíssem da mesma forma que a largura de linha e consequentemente o tempo de vida das ondas de spin tenderia a aumentar. Mas isto não é o que ocorre para todos os valores considerados de t_c . Como podemos ver na figura 44(a), onde mostramos a largura de linha para alguns modos selecionados (de 1 a 5) em função do hopping t_c , a medida que a intensidade do hopping é reduzida a partir de $t_c = t$, a largura de linha aumenta inicialmente, diferentemente do que deveríamos esperar. Nestes sistemas, dependendo dos valores dos hoppings entre os contactos, os

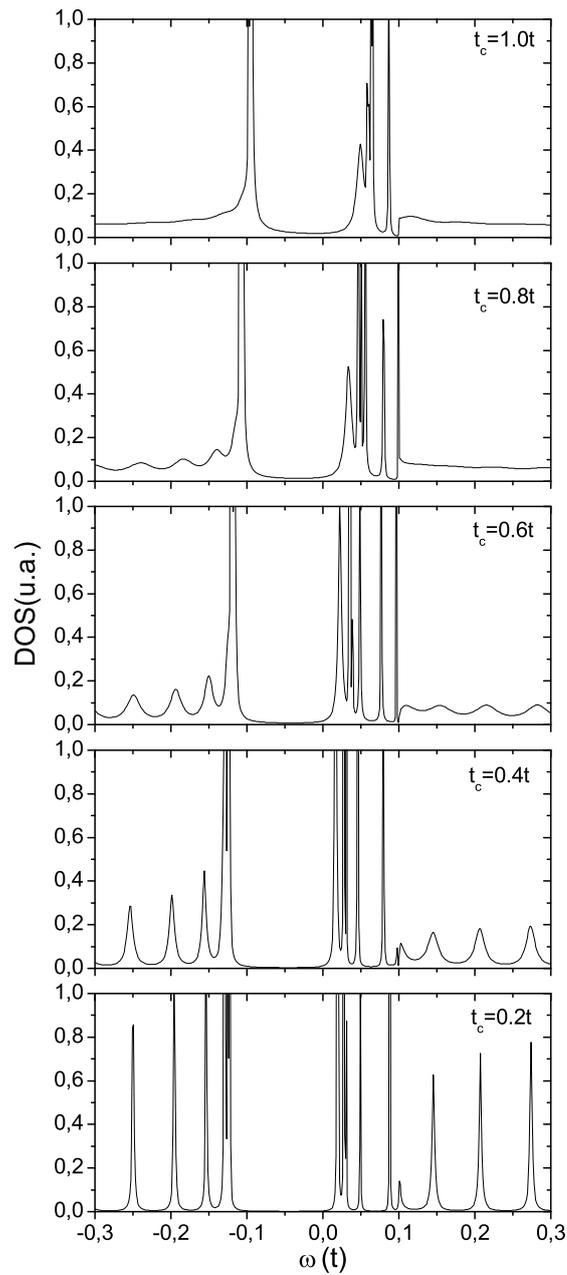


Figura 43: Densidade de estados eletrônicos para uma nanofita com $N = 30$ átomos e diferentes valores de hopping t_c .

dispositivos podem trabalhar como uma cavidade de ressonância eletrônica, exibindo as oscilações típicas de Fabry-Pérot, ou como sistemas do tipo pontos quânticos, quando o acoplamento é muito pequeno. Só no limite no qual o acoplamento tende à zero, o amortecimento das excitações de spin tende a desaparecer, como consequência do sistema se comportar como um magneto isolante. Na figura 44(b) apresentamos o comportamento da densidade de Stoner A^0 em função de t_c , nas frequências de vários modos. A largura de linha segue o mesmo comportamento de A^0 , confirmando que o decaimento em modos de Stoner é a única fonte de amortecimento para as excitações de spin nestes sistemas.

Os insets que aparece nas figuras 44(a) e 44(b) mostram o comportamento da largura de linha e densidade de Stoner para o modo de energia mais baixo, evidenciando a mesma tendência complexa dos demais.

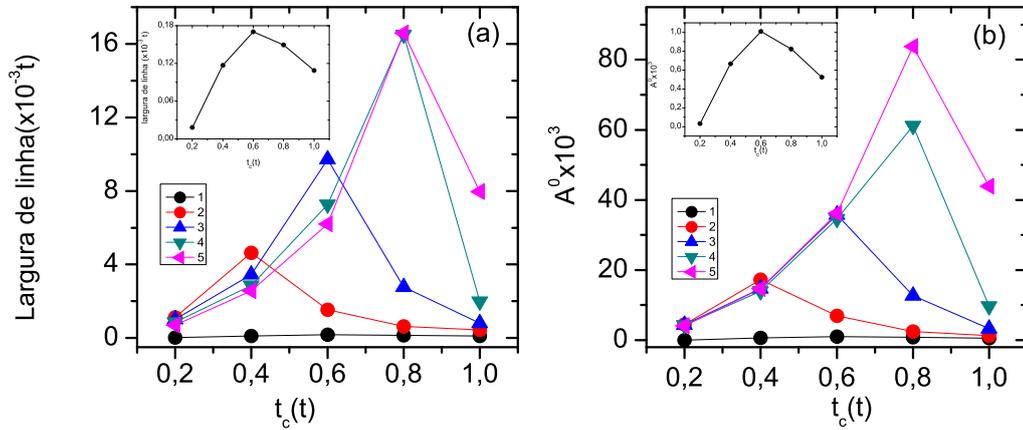


Figura 44: Dependências da (a) largura de linha e (b) densidade espectral de Hartree-Fock com a intensidade de acoplamento entre a ZGNR finita e os conectores, para uma ZGNR finita com $N = 30$ átomos e voltagem de porta $V_g = 0.1t$.

Exploramos também a possibilidade de controlar a densidade de portadores em nanodispositivos de grafeno por meio de uma dopagem eletrostática. Consideramos aqui diferentes concentrações da dopagem na fita central (tipicamente 10^{-3} elétrons átomos $^{-1}$). Como discutimos no capítulo anterior, o processo da dopagem abre um caminho mais fácil de ajustar o tempo de relaxamento das excitações de spin. Observamos que frações pequenas da dopagem são suficientes para reduzir drasticamente o tempo de vida das ondas de spin. Além disso, similarmente ao que foi encontrado no caso das fitas infinitas, a medida que a dopagem aumenta o alinhamento ferromagnético ao longo da borda da fita torna-se instável. Uma evidência desta instabilidade pode ser encontrada analisando-se o comportamento da susceptibilidade estática de campo médio $A_0^0(\omega = 0)$. Esta grandeza mede a resposta da magnetização a um campo estático que pode ser dependente do sítio atômico. No caso infinito a susceptibilidade de Hartree-Fock, χ^0 , pode ser escrita como função do vetor de onda, devido à simetria de translação ao longo da borda da fita. Se o alinhamento ferromagnético é estável $A_0^0(\omega = 0, q)$ tem um único máximo em $q = 0$, como vimos no final do capítulo 4. No caso finito os autovetores do sistema não são ondas de Bloch, mas estão dados pelos autovetores de $A_0^0(\omega = 0)$. Os respectivos autovalores fornecem a intensidade da resposta do sistema a um campo externo com a mesma modulação espacial que os autovetores correspondentes. Exemplos das distribuições espaciais dos 4 primeiros autovetores para uma nanofita de $M = 8$ e $N = 30$ átomos, com dopagem

nula são mostrados na figura 45. Eles claramente se assemelham a ondas estacionárias num meio finito, exceto pela inhomogeneidade perto das junções com os conectores. Os autovalores correspondentes em função do índice do modo de excitação são apresentados na figura 46. A resposta máxima, que corresponde ao primeiro autoestado, ocorre para os autovetores que apresentam uma distribuição quase -uniforme ao longo da nanofita.

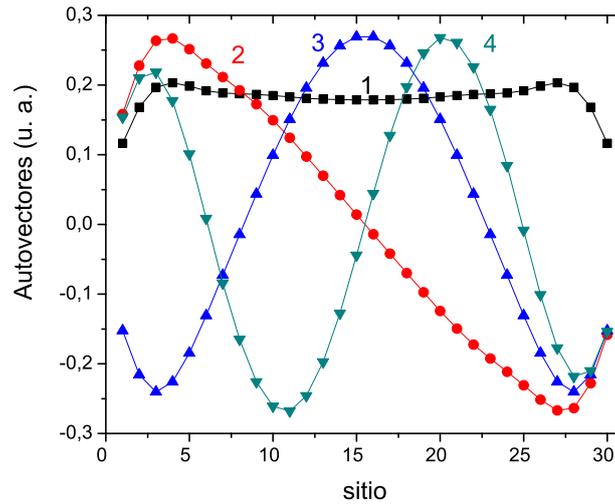


Figura 45: Primeiros 4 autovetores da susceptibilidade em campo médio à frequência nula para uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$, átomos com dopagem nula.

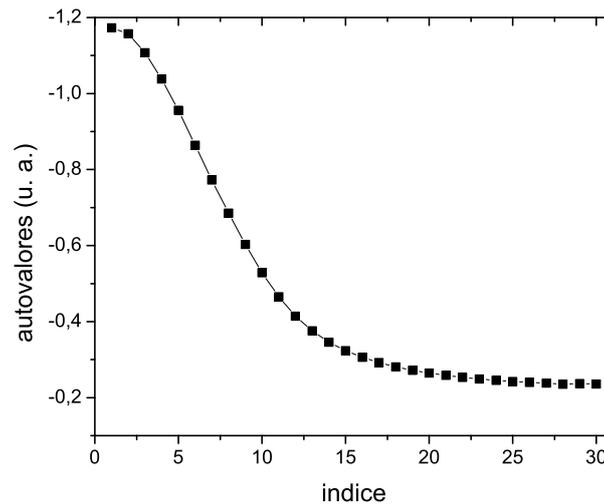


Figura 46: Autovalores em função de índice do modo de excitação.

A medida que a dopagem é alterada o primeiro modo (quase-uniforme) desenvolve uma forte inhomogeneidade espacial, como pode ser observado na figura 47. Tais inhomogeneidades são encontradas nos momentos magnéticos de fitas dopadas, como mostrado

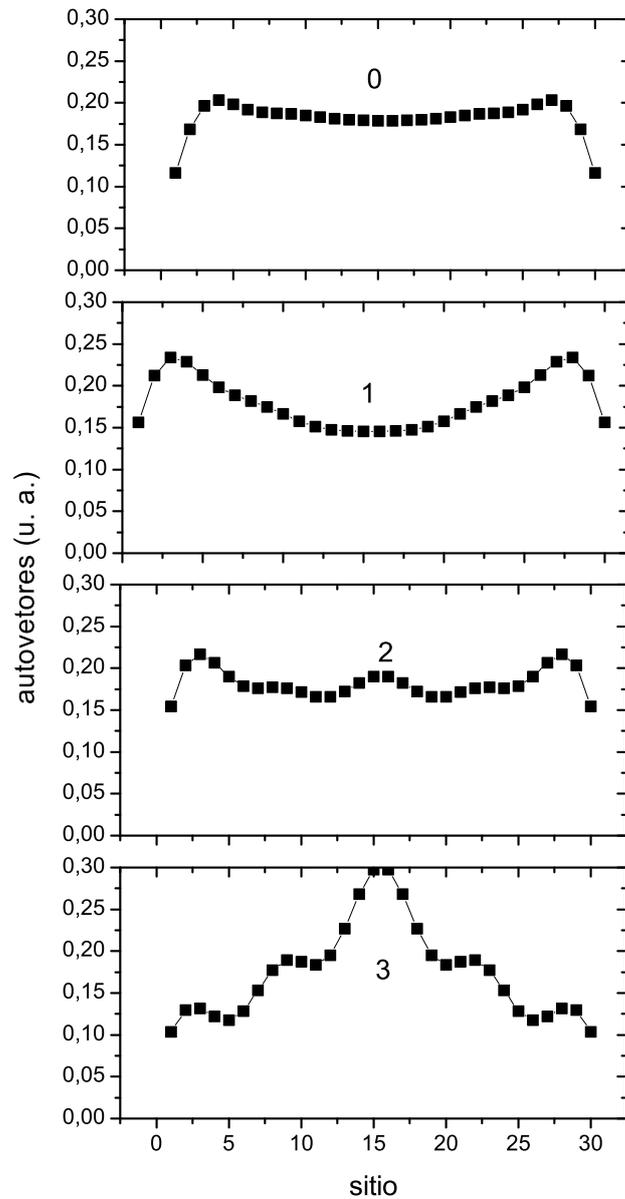


Figura 47: Autovetores da susceptibilidade em campo médio à frequência nula, em função da posição atômica ao longo da fita, os diferentes painéis correspondem ao primeiro índice do modo de excitação de uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$, para diferentes níveis de dopagem (0, 1, 2 e 3 mili-elétron átomos⁻¹).

na figura 48. Isto sugere que o alinhamento ferromagnético ao longo das bordas é instável e o estado fundamental verdadeiro é uma espécie de densidade de onda de spin com uma componente transversal finita. No entanto, os resultados nos levam a concluir que esta não é uma simples densidade de onda de spin harmônica. Devido à falta de simetria translacional, um padrão de interferência complicado determina o estado fundamental da densidade de spin. Estes resultados tem um comportamento similar aos obtidos para o caso da fita infinita. Estudos mais sistemáticos devem ser realizados para que se alcance

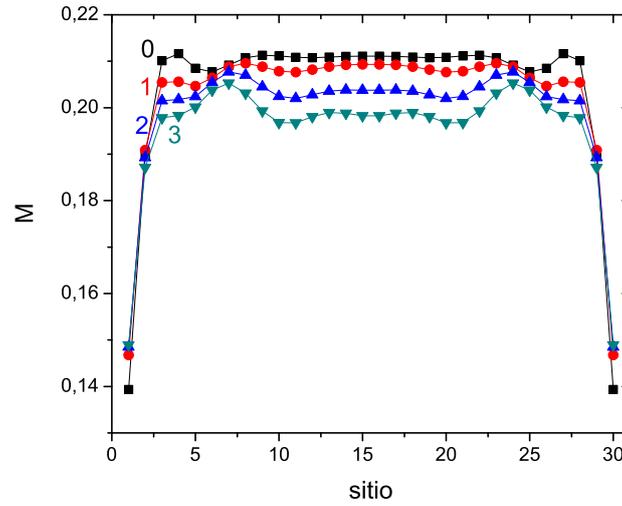


Figura 48: Momentos magnéticos dos átomos da borda superior correspondentes ao primeiro índice do modo de excitação de uma ZGNR finita com $M = 8$ e $N = 30$ e diferentes níveis de dopagem (0, 1, 2 e 3 mili-elétron átomos⁻¹).

uma melhor compreensão dessas inhomogeneidades em função dos valores de dopagem e para que de fato, possamos dominar as respostas das ondas de spin nos dispositivos propostos.

6 *Conclusões*

Neste trabalho estudamos propriedades físicas de nanofitas de grafeno que são novos materiais, considerados altamente promissores para uma variedade de aplicações tecnológicas como, por exemplo, dispositivos próprios para spintrônica. A ferramenta principal para os estudos teóricos foi a aproximação “tight binding” de um único orbital por sítio e o formalismo das funções de Green. O modelo apesar de sua simplicidade tem sido capaz de revelar várias propriedades físicas dos sistemas de grafeno. Utilizamos o método de dizimação no espaço real que tem sido adotado na descrição de vários sistemas de carbono e é considerado muito útil e poderoso para tratar sistemas nanoestruturados. Um desses motivos é o fato de ser capaz de incluir de forma detalhada as flutuações dos potenciais locais. Nosso interesse principal foi o estudo de excitações magnéticas nas ZGNRs que naturalmente parecem ser boas candidatas para manifestar magnetismo devido a alta densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi. Por este motivo, apresentamos inicialmente uma revisão das principais propriedades físicas destes sistemas, incluindo, principalmente, as respostas magnéticas.

Seguindo já uma série de trabalhos desenvolvidos no grupo de Sistemas Nanoestruturados, focamos o problema no cálculo da susceptibilidade dinâmica magnética transversa. Esta é uma função resposta a ação de um campo transversal dependente do tempo, que pode fornecer uma série de informações sobre a dinâmica dos spins da rede e como isso gerar interpretações para um conjunto de experimentos.

Na primeira parte da tese estudamos propriedades eletrônicas de nanofitas de grafeno zigzag e armchair, ressaltando o papel importante do gap de energia na densidade de estados que ocorre nas nanofitas armchair e dos estados de borda no nível de Fermi no caso de ZGNRs. Toda a abordagem teórica do trabalho é baseada no modelo de elétrons itinerantes, que é bastante apropriada para descrever sistemas metálicos. Para calcular a magnetização das nanofitas de grafeno, incluímos a interação de Coulomb a partir do modelo de Hubbard, adotando uma aproximação de campo médio do tipo Hartree-Fock. As ZGNRs de extensão infinitas apresentam uma magnetização nas bordas da fita. O

estado fundamental do sistema tem uma configuração ferromagnética ao longo da cada borda e uma distribuição antiferromagnética entre as bordas opostas (direção transversal da nanofita).

Para considerar o exemplo de um dispositivo magnético de grafeno zigzag, propomos um sistema composto por uma região magnética (nanofita finita com bordas zigzag), acoplada a dois conectores metálicos não magnéticos. Os resultados dos cálculos auto-consistentes de magnetização evidenciaram que os momentos magnéticos ainda são mais expressivos na borda do que no interior das fitas, com a diferença que agora eles dependem da posição do sítio de carbono ao longo da extensão da parte central do dispositivo, devido a falta de simetria de translação do sistema finito.

A susceptibilidade dinâmica magnética transversa foi calculada, baseada na teoria de resposta linear, fornecendo informação sobre as excitações de mais baixa energia do sistema de “ondas de spin”. Para isto supôs-se um campo magnético aplicado na direção transversa, com dependência temporal. Para o caso da ZGNRs infinita a relação de dispersão mostra que para larguras de fitas pequenas as correlações antiferromagnéticas entre as bordas da fita são predominantes. À medida que a largura de fita cresce o acoplamento antiferromagnético diminui e a contribuição do acoplamento ferromagnético é mais visível. Observamos que o tempo de vida das ondas de spin é muito grande devido a natureza semicondutora das nanofitas eletricamente neutras. No entanto, a aplicação de uma modesta voltagem de porta causa uma transição descontínua a um regime de tempo de vida finito da onda de spin. Os resultados de nossos cálculos mostraram que ao se incrementar a intensidade de dopagem do sistema, os alinhamentos ferromagnéticos ao longo da borda se tornam instáveis em relação a flutuações de spin transverso.

Com o intuito de analisar o comportamento dos estados eletrônicos das nanofitas submetidas à diferentes condições de contorno, definidas por voltagens de porta e acoplamentos com os contatos não magnéticos, estudamos também propriedades de transporte desses sistemas. O transporte foi analisado usando o formalismo de Landauer para a condução eletrônica, que se tornou um modelo padrão no contexto de transporte em sistemas nanoscópicos, principalmente no que diz respeito a transporte balístico. A condutância foi então calculada em termos das funções de Green do sistema. Dependendo da voltagem de porta aplicada aos conectores e da intensidade do acoplamento entre a região central e os conectores, estes nanosistemas podem apresentar oscilações do tipo Fabry-Pérot, que são causadas por interferências quânticas devido as múltiplas reflexões nas interfaces de regiões de diferentes potenciais. Podemos observar também que estes

sistemas possuem estados ligados e localizados para determinados valores de energia. Nem sempre é possível determinar a natureza do estado eletrônico apenas a partir dos resultados de densidade de estado eletrônicos. Valores de energia com densidades não nulas, podem, por exemplo, apresentar condutância nula indicando um caráter localizado ao estado de energia. A formação destes estados é muito interessante já que estes podem ser controlados ou pela largura da fita ou pela voltagem de porta. O entendimento desses mecanismos de condução serve, com certeza, para desenhar possíveis dispositivos operantes na escala nano.

Numa segunda etapa examinamos o comportamento dos modos das ondas de spin nos dispositivos de grafeno de bordas zigzag. Dependendo da largura da fita diferentes modos foram identificados na densidade espectral. Observamos que os modos com maior energia sofrem um amortecimento expressivo. Foi observado também que as assinaturas de correlação antiferromagnética ainda estão presentes na relação de dispersão linear entre a energia dos modos estacionários e o modo do vetor de onda. Mediante a variação de voltagem de porta nos conectores, as energias das ondas de spin foram modificadas, fornecendo uma rota para ajustar o tempo de relaxação dessas excitações de spin. Outra proposta de modulação das respostas do sistema foi reduzir as intensidades do acoplamento entre o dispositivo central e os conectores de ambos os lados e analisar o efeito sobre as propriedades magnéticas do nanosistema. Embora no caso limite, quando o hopping tende a zero, as larguras de linhas das excitações de spin também tendam a se anular, o comportamento das excitações não é trivial para valores finitos de hopping e não conseguimos desenhar um modelo para esta evolução. Estudamos também o comportamento das ondas de spin quando estes sistemas são dopados e, de forma similar ao caso da fita infinita, mostramos que o ordenamento ao longo da borda torna-se instável.

Um estudo mais detalhado das excitações de spins abordadas nesta tese pode ser complementado por análises que englobem, por exemplo, conectores de diferentes naturezas e que não necessariamente sejam modelados por nanofitas de grafeno. A inclusão de defeitos nas bordas das fitas também deve ser levada em conta se quisermos apresentar situações menos ideais daquelas aqui estudadas. É também nossa intenção estudar nanofitas de grafeno sob a ação de um campo elétrico transversal e mapear o comportamento das bandas de spin up e down a medida que o campo é ligado. Apesar de já se conhecer o comportamento particular de “half-metallicity” exibida pelas nanofitas de borda zigzag, tanto obtido através de cálculos de primeiros princípios como a partir de modelos tight-binding, ainda não se tem informação acerca do efeito do campo elétrico sobre estas excitações de spin. Trabalho nesta linha está em andamento.

Outro trabalho de interesse que pretendemos abordar na extensão deste trabalho de tese diz respeito a sistemas de dupla camada de nanofitas, as chamadas “nanoribbon bilayers”, considerando sempre a correlação eletrônica como ingrediente básico da modelagem teórico. Gostaríamos de estudar o comportamento das excitações de spins nestes sistemas que aparentemente podem fornecer respostas mais apropriadas para uso em dispositivos em função da possibilidade de abertura de gaps eletrônicos.

Finalmente gostaríamos de concluir mencionando que acreditamos ter contribuído para agregar conhecimento extra sobre as excitações de spin em nanofitas de grafeno, principalmente propondo possibilidades de aplicação destes nanosistemas na nanotecnologia de spintrônica.

APÊNDICE A – Funções de correlação em termo das funções de Green

As funções de Green de dois tempos contem informação completa acerca de propriedades de sistemas quânticos de muitas partículas. Por meio de diferentes tipos de funções de Green podemos obter relações com as funções respostas e equações de movimento. A função de Green retardada e avançada de dois operadores A e B são definidas por [53],[55]:

$$G_{AB}^r(t, t') = -i\theta(t - t')\langle[A(t)B(t')]\rangle \quad (\text{A.1})$$

$$G_{AB}^a(t, t') = i\theta(t' - t)\langle[A(t)B(t')]\rangle, \quad (\text{A.2})$$

onde os operadores $B(t)$ e $A(t)$ são dados na representação de Heisenberg referentes ao sistema não perturbado descrito por H . O valor esperado, no caso, é tomado, também, sobre o estado fundamental ($T = 0$) do sistema não perturbado. A generalização para $T \neq 0$ é imediata: o valor esperado é substituído pela média térmica sobre autoestados do sistema não perturbado, ou seja,

$$\langle\phi_0|\cdots|\phi_0\rangle \rightarrow \frac{1}{Z} \sum_{\alpha} e^{-\beta E_{\alpha}} \langle\alpha|\cdots|\alpha\rangle, \quad (\text{A.3})$$

onde Z é a função de partição, $\beta = 1/k_B T$ e T e k_B são a temperatura e a constante de Boltzmann, respectivamente. Suponhamos que conhecemos os autoestados $|\alpha\rangle$ do hamiltoniano, tais que

$$H|\alpha\rangle = \epsilon_{\alpha}|\alpha\rangle. \quad (\text{A.4})$$

O objetivo é escrever as funções de Green G^r e G^a em termos das funções de correlação, da definição (A.1), ou seja,

$$\begin{aligned}
G_{AB}^r(t) &= -\frac{i\theta(t)}{Z} \langle A(t)B(0) + B(0)A(t) \rangle \\
&= -\frac{i\theta(t)}{Z} \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta H} e^{iHt} A e^{-iHt} B | \alpha \rangle + \langle \alpha | e^{-\beta H} B e^{iHt} A e^{-iHt} | \alpha \rangle \\
&= -\frac{i\theta(t)}{Z} \sum_{\alpha, \nu} [\langle \alpha | e^{-\beta H} e^{iHt} A e^{-iHt} | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle + \langle \alpha | e^{-\beta H} B | \nu \rangle \langle \nu | e^{iHt} A e^{-iHt} | \alpha \rangle] \\
&= -\frac{i\theta(t)}{Z} \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} [e^{i(\epsilon_{\alpha} - \epsilon_{\nu})} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle + e^{i(\epsilon_{\nu} - \epsilon_{\alpha})} \langle \alpha | B | \nu \rangle \langle \nu | A | \alpha \rangle].
\end{aligned} \tag{A.5}$$

Trocando as variáveis mudas $\alpha \leftrightarrow \nu$ no segundo termo da somatória, temos:

$$G_{AB}^r(t) = -\frac{i\theta(t)}{Z} \sum_{\alpha, \nu} (e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} + e^{-\beta \epsilon_{\nu}}) e^{i(\epsilon_{\alpha} - \epsilon_{\nu})t} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle. \tag{A.6}$$

Usando a definição $\theta(t)$ em termos de uma integral,

$$\theta(t) = \lim_{\eta \rightarrow 0^+} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{ixt}}{x + i\eta}, \tag{A.7}$$

e substituindo θ na eq.(A.6) temos:

$$G_{AB}^r(t) = \frac{1}{2\pi Z} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{ixt}}{x + i\eta} \sum_{\alpha, \nu} (e^{-\beta \epsilon_{\alpha}} + e^{-\beta \epsilon_{\nu}}) e^{i(\epsilon_{\alpha} - \epsilon_{\nu})t} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle.$$

Calculando agora a transformada de Fourier $G_{AB}(t)$

$$G_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} G_{AB}(t), \tag{A.8}$$

obtemos:

$$\begin{aligned}
G_{AB}^r(\omega) &= \frac{1}{(2\pi)^2 Z} \int_{-\infty}^{\infty} dt dx e^{i\omega t} \frac{e^{ixt}}{x+i\eta} \sum_{\alpha,\nu} (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) e^{i(\epsilon_\alpha - \epsilon_\nu)t} \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{(2\pi)^2 Z} \sum_{\alpha,\nu} \int_{-\infty}^{\infty} dt dx \frac{e^{i(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu - x)t}}{x+i\eta} (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha,\nu} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu - x)t}{x+i\eta} (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha,\nu} \frac{1}{\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu + i\eta} (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle.
\end{aligned} \tag{A.9}$$

Para obter a função de Green avançada de acordo com a definição (A.2), substituímos e^{-ixt} por e^{ixt} na representação integral da função θ e multiplicamos o resultado final da eq. (A.9) por -1 , ou seja,

$$\begin{aligned}
G_{AB}^a(\omega) &= -\frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha,\nu} \frac{1}{-\omega - \epsilon_\alpha + \epsilon_\nu + i\eta} (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle \\
&= \frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha,\nu} \frac{1}{\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu - i\eta} (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle,
\end{aligned} \tag{A.10}$$

e a diferença das duas funções de Green G^r e G^a é escrita como,

$$\begin{aligned}
G_{AB}^r(\omega) - G_{AB}^a(\omega) &= \frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha,\nu} \left[\frac{1}{\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu + i\eta} - \frac{1}{\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu - i\eta} \right] \\
&\quad * (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle.
\end{aligned} \tag{A.11}$$

Utilizando agora a relação de Cauchy, obtemos,

$$G_{AB}^r(\omega) - G_{AB}^a(\omega) = \frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha,\nu} -2\pi i \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu) (e^{-\beta\epsilon_\alpha} + e^{-\beta\epsilon_\nu}) \langle \alpha|A|\nu\rangle \langle \nu|B|\alpha\rangle \tag{A.12}$$

e levando em conta a função delta $\delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu)$, temos $\omega = \epsilon_\nu - \epsilon_\alpha$ o que nos leva a

$$G_{AB}^r(\omega) - G_{AB}^a(\omega) = -\frac{i(e^{\beta\omega} + 1)}{Z} \sum_{\alpha, \nu} \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu) e^{-\beta\epsilon_\nu} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle \quad (\text{A.13})$$

Por outro lado, podemos escrever a função de correlação de dois observáveis, F_{BA} , como

$$\begin{aligned} F_{BA}(t) &= \langle B(0)A(t) \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu} \langle \alpha | e^{-\beta H} B | \nu \rangle \langle \nu | e^{iHt} A e^{-iHt} | \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta\epsilon_\alpha} e^{i(\epsilon_\nu - \epsilon_\alpha)t} \langle \alpha | B | \nu \rangle \langle \nu | A | \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu} e^{-\beta\epsilon_\nu} e^{i(\epsilon_\alpha - \epsilon_\nu)t} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

e sua transformada de Fourier como,

$$\begin{aligned} F_{BA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt F_{BA}(t) e^{i\omega t} \\ &= \frac{1}{2\pi Z} \sum_{\alpha, \nu} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu)t} e^{-\beta\epsilon_\nu} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\alpha, \nu} \delta(\omega + \epsilon_\alpha - \epsilon_\nu) e^{-\beta\epsilon_\nu} \langle \alpha | A | \nu \rangle \langle \nu | B | \alpha \rangle \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

$$F_{BA}(\omega) = if(\omega)[G_{AB}^r(\omega) - G_{AB}^a(\omega)], \quad (\text{A.16})$$

onde $f(\omega)$ é a distribuição de Fermi-Dirac. Desta forma ganhamos uma relação entre a função correlação e a função de Green e podemos escrever a susceptibilidade em termos da função de Green.

APÊNDICE B – Susceptibilidade dinâmica transversa no espaço recíproco

B.1 Função de Green no espaço recíproco

Sistemas que possuem simetria de translação ao longo de linhas ou ao longo de planos atômicos são mais convenientes descritos numa representação mista, na qual uma posição arbitrária \mathbf{R}_i de um sítio i da rede pode ser escrita em termos da posição da linha ou plano atômico l onde o sítio está situado e um vetor \mathbf{R}' que fornece a posição deste sítio dentro da linha ou plano, ou seja, $\mathbf{R}_i \rightarrow \{l, \mathbf{R}'\}$. Definimos, portanto, uma transformada de Fourier e sua inversa como

$$\psi_l(\mathbf{k}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}' \in l} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \varphi_l(\mathbf{R}'), \quad (\text{B.1})$$

$$\varphi_l(\mathbf{R}') = \sum_{\mathbf{k} \in l} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}'} \psi_l(\mathbf{k}), \quad (\text{B.2})$$

onde N é o número de células unitárias na linha ou plano l . O Hamiltoniano tight binding dado por

$$H = \sum_{i,j} t_{ij} c_i^\dagger c_j, \quad (\text{B.3})$$

pode ser escrito na representação mista. Para o caso das nanofitas de grafeno que têm simetria de translação ao longo do comprimento da fita (direção \mathbf{x}) mais não ao longo da largura da fita (\mathbf{y}). É conveniente trocar os índices $i \rightarrow \{l, \mathbf{x}_i\}$ e $j \rightarrow \{l', \mathbf{x}_j\}$, onde l e l' são as linhas que compoem a fita ao longo da direção \mathbf{y} . Em termos dos operadores na representação mista $c_i^\dagger = c_l^\dagger(\mathbf{x}'_i)$ o Hamiltoniano é dado por

$$H = \sum_{l'} \sum_{\mathbf{x}_i \mathbf{x}_j} t_{l'}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) c_l^\dagger(\mathbf{x}_i) c_{l'}(\mathbf{x}_j), \quad (\text{B.4})$$

onde \mathbf{x}_i (\mathbf{x}_j) é a posição de um sítio na linha l (l'). Como temos simetria translacional unidimensional, a integral de transferência $t_{l'}$ depende da posição relativa $\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j$ na direção das linhas. Substituindo no hamiltoniano (B.4) as transformadas de Fourier na representação mista

$$c_l^\dagger(\mathbf{x}_i) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i} c_l^\dagger(\mathbf{k}), \quad (\text{B.5})$$

$$c_{l'}(\mathbf{x}_j) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}_j} c_{l'}(\mathbf{k}'), \quad (\text{B.6})$$

obtemos

$$\begin{aligned} H &= \sum_{l'} \sum_{\mathbf{x}_i \mathbf{x}_j} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} t_{l'}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_i} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{x}_j} c_l^\dagger(\mathbf{k}) c_{l'}(\mathbf{k}') \\ &= \sum_{l'} \sum_{\mathbf{x}_i \mathbf{x}_j} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} t_{l'}(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{x}_j} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)} c_l^\dagger(\mathbf{k}) c_{l'}(\mathbf{k}') \\ &= \sum_{l'} \sum_{\mathbf{k} \mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{k}' \mathbf{k}} \sum_{\mathbf{x}'_n} t_{l'}(\mathbf{x}'_n) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'_n} c_l^\dagger(\mathbf{k}) c_{l'}(\mathbf{k}') \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{l'} \epsilon_{l'}(\mathbf{k}) c_l^\dagger(\mathbf{k}) c_{l'}(\mathbf{k}), \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

onde

$$\epsilon_{l'}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{x}'_n} t_{l'}(\mathbf{x}'_n) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{x}'_n}. \quad (\text{B.8})$$

Portanto, a função de Green para o sistema é dada por:

$$G_{l'}(z) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{z - \epsilon_{l'}(\mathbf{k})}. \quad (\text{B.9})$$

A partir das expressões de Green podemos calcular a densidade de estados eletrônica e a magnetização da nanofita de grafeno. Cabe salientar aqui que a utilização desta expressão analítica leva aos mesmos resultados obtidos a partir do método de dizimação descrito no capítulo 2. No apêndice B2 obtemos as expressões da susceptibilidade magnética transversa no espaço recíproco.

B.2 Susceptibilidade dinâmica transversa

Para estudar excitações do sistema que apresentam simetria de translação, aplicamos um campo magnético polarizado circularmente, perpendicular à magnetização. Este campo terá um vetor paralelo à superfície \mathbf{q} e uma frequência ω dada pela seguinte expressão

$$\mathbf{h}_\perp(\mathbf{r}', t) = h_0[\hat{x} \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t) + \hat{y} \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t)]. \quad (\text{B.10})$$

O hamiltoniano que descreve a interação com o momento magnético é dado por

$$\begin{aligned} \hat{H}_{int} &= \sum_{\mathbf{r}'} g\mu_B \mathbf{h}(\mathbf{r}', t) \cdot S_{l'}(\mathbf{r}', t) \\ &= g\mu_B h_0 \sum_{\mathbf{r}'} [\cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t) S_x + \sin(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t) S_y] \\ &= \frac{g\mu_B}{2} \sum_{\mathbf{r}'} [e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t)} S_{l'}^+(\mathbf{r}', t) + e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' - \omega t)} S_{l'}^-(\mathbf{r}', t)]. \end{aligned} \quad (\text{B.11})$$

Temos para a transformada de Fourier do operador $S_{l'}^+(\mathbf{q})$

$$\begin{aligned} S_{l'}^+(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{r}'} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} S_{l'}^+(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\mathbf{r}'} \sum_{\sigma} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} c_{l'\sigma\uparrow}^\dagger(\mathbf{r}') c_{l'\sigma\downarrow}(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} c_{l'\sigma\uparrow}^\dagger(\mathbf{k}) c_{l'\sigma\downarrow}(\mathbf{k} - \mathbf{q}), \end{aligned} \quad (\text{B.12})$$

e analogamente, a transformada de Fourier do operador $S_{l'}^-(\mathbf{q})$ é dada por

$$\begin{aligned} S_{l'}^-(-\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{r}'} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} S_{l'}^-(\mathbf{r}') \\ &= \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\sigma} c_{l'\sigma\downarrow}^\dagger(\mathbf{k}) c_{l'\sigma\uparrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q}). \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Portanto, o H_{int} pode ser escrito como

$$\hat{H}_{int} = \frac{g\mu_B}{2} [e^{i\omega t} S_{l'}^+(\mathbf{q}, t) + e^{-i\omega t} S_{l'}^-(-\mathbf{q}, t)]. \quad (\text{B.14})$$

Considerando a expressão (4.27), a variação da componente de spin $S_i^+(q, t)$ é dada por então por:

$$\delta\langle S_l^+(\mathbf{q}, t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int dt' \Theta(t-t') \langle [S_l^+(\mathbf{q}, t), \hat{H}_{int}(t')] \rangle. \quad (\text{B.15})$$

Substituindo agora o hamiltoniano de interação na expressão anterior e considerando $\langle [S^+, S^+] \rangle = 0$ obtemos:

$$\delta\langle S_{l'}^+(\mathbf{q}, t) \rangle = -\frac{i}{\hbar} \int dt' \Theta(t-t') \langle [S_l^+(\mathbf{q}, t), S_{l'}^-(\mathbf{q}, t')] \rangle, \quad (\text{B.16})$$

onde a susceptibilidade dinâmica transversa é

$$\chi_{l'}^+(\mathbf{q}, t) = -\frac{i}{\hbar} \Theta(t) \langle [S_l^+(\mathbf{q}, t), S_{l'}^-(\mathbf{q}, 0)] \rangle. \quad (\text{B.17})$$

Calcular esta susceptibilidade no espaço \mathbf{k} implica encontrar a equação de movimento e proceder de maneira análoga ao realizado para obter χ_{ij} , levando em conta que o hamiltoniano e as diferentes relações de comutação devem ser feitas no espaço \mathbf{k} . Detalhes deste procedimento podem ser estudados na referência [65]. Com a representação mista é possível obter $\chi_{l'l'}(\mathbf{q}, \omega)$ a partir da susceptibilidade dinâmica transversa $\chi_{ij}(\omega)$, obtida no capítulo 3. Portanto, esta susceptibilidade pode ser escrita como $\chi_{ij}(\omega) = \chi_{l'l'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega)$, e desta forma a eq. (4.66) fica

$$\chi_{l'l'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega) = \chi_{l'l'}^0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega) + \sum_{l_m} \chi_{l'l_m}^0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_m, \omega) U_{l_m} \chi_{l_m l'}(\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_j, \omega). \quad (\text{B.18})$$

Realizando a transformada de Fourier chegamos à seguinte relação

$$\begin{aligned} \chi_{l'l'}(\mathbf{q}, \omega) &= \sum_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \chi_{l'l'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega) \\ &= \chi_{l'l'}^0(\mathbf{q}, \omega) + \sum_{l_m} \chi_{l'l_m}^0(\mathbf{q}, \omega) U_{l_m} \chi_{l_m l'}(\mathbf{q}, \omega), \end{aligned} \quad (\text{B.19})$$

que na forma matricial fica

$$\chi(\mathbf{q}, \omega) = [I + \chi^0(\mathbf{q}, \omega)U]^{-1} \chi^0(\mathbf{q}, \omega). \quad (\text{B.20})$$

Da mesma maneira que calculamos a susceptibilidade dinâmica transversa na aproximação RPA podemos calcular a susceptibilidade dinâmica transversa na aproximação

de Hartree-Fock, portanto, a expressão (4.95) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}\chi_{ll'}^0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega) &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta \{ G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega_F + i\eta + \omega) \\ &+ [G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega_F + i\eta - \omega)]^* \} \\ &+ \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{\omega_F - \omega}^{\omega_F} d\omega' G_{ll'}^{-\uparrow}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i, \omega') G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega' + \omega)\end{aligned}\quad (\text{B.21})$$

A partir da transformada de Fourier

$$\chi_{ll'}^0(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} \chi_{ll'}^0(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega), \quad (\text{B.22})$$

e usando a transformadas de Fourier para as funções de Green da primeira integral obtemos

$$G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i, \omega_F + i\eta) = \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i)} G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{k}, \omega_F + i\eta) \quad (\text{B.23})$$

$$G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j, \omega_F + i\eta + \omega) = \sum_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)} G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k}', \omega_F + i\eta + \omega) \quad (\text{B.24})$$

Substituindo as expressões (B.23) e (B.24) na primeira integral da eq. (B.21) obtemos:

$$\begin{aligned}P_1 &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j} e^{-i(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i) \cdot (\mathbf{q} + \mathbf{k} - \mathbf{k}')} G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{k}, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k}', \omega_F + i\eta + \omega) \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta(\mathbf{q} + \mathbf{k} - \mathbf{k}') G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{k}, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k}', \omega_F + i\eta + \omega) \\ &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta \sum_{\mathbf{k}} G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{k}, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_F + i\eta + \omega)\end{aligned}\quad (\text{B.25})$$

De maneira análoga podemos obter as expressões para as segunda e terceira integral da eq. (B.21), e portanto, a expressão final para a susceptibilidade é

$$\begin{aligned}\chi_{ll'}^0(\mathbf{q}, \omega) &= \frac{\hbar}{2\pi} \int_{\eta}^{\infty} d\eta \sum_{\mathbf{k}} \{ G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{k}, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega_F + i\eta + \omega) \\ &+ [G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k}, \omega_F + i\eta) G_{ll'}^{\uparrow}(\mathbf{k} - \mathbf{q}, \omega_F + i\eta - \omega)]^* \} \\ &+ \frac{i\hbar}{2\pi} \int_{\omega_F - \omega}^{\omega_F} d\omega' \sum_{\mathbf{k}} G_{ll'}^{-\uparrow}(\mathbf{k}, \omega') G_{ll'}^{\downarrow}(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \omega' + \omega).\end{aligned}\quad (\text{B.26})$$

Referências

- [1] A. K. Geim e K. S. Novoselov *Nature Materials*, 6, 183 (2007).
- [2] P. R. Wallace, *Phys. Rev* 71, 622 (1947).
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva e A. A. Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
- [4] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak e A. K. Geim, *Phys. Rev. Letters* 100 ,016602(2008).
- [5] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov e A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109 (2009).
- [6] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, Ayrat Dimiev, B. K. Price e J. M. Tour, *Nature* 458, 872-876 (2009).
- [7] L. Jiao, X. Wang, G. Diankov, H. Wang e H. Dai, *Nature Nanotech.* 5, 321-325 (2010).
- [8] C. Tao, L. Jiao, O. V. Yazyev, Y.C. Chen, J. Feng, X. Zhang, R. B. Capaz, J. M. Tour, A. Zettl, S. G. Louie, H. Dai e M. F. Crommie, *Nat. Phys.*7, 616 (2011).
- [9] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Mullen e R. Fasel, *Nature* 466, 470 (2010)
- [10] K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev.* 54, 17954 (1996).
- [11] M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada e K. Kusakabe, *J. Phys. Soc. Jpn* 65, 1920 (1996).
- [12] K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki e M. Sigrist, *Phys. Rev. B* 59, 8271 (1999).
- [13] L. Brey e H. A. Fertig, *Phys. Rev. B* 73, 235411 (2006)
- [14] J. J. Palacios, J. Fernandez-Rossier, L. Brey e H. A. Fertig, *Semicond. Sci. Technol.* 25, 033003 (2010)
- [15] F. Schwierz *Nanotech.* 5, 487-496 (2010).
- [16] J. Fernandez-Rossier e J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.* 99, 177204 (2007)
- [17] J. Viana-Gomes, V. M. Pereira e N. M. R. Peres, *Phys. Rev. B* 80, 245436 (2009).
- [18] S. Bhowmick e V. B. Shenoy, *J. Chem. Phys.* 128, 244717 (2008).

- [19] O. V. Yazyev, R. B. Capaz e S. G. Louie Phys. Rev B 84 , 115406 (2011).
- [20] O. V. Yazyev Rep. Prog. Phys. 73, 056501 (2010).
- [21] Y. W. Son, M. L. Cohen e S. G. Louie, Nature 444, 347, (2006)
- [22] O. V. Yazyev e M. I. Katsnelson Phys. Rev. Lett. 100 047209 (2008).
- [23] F. J. Culchac, A. Latgé e A. T. Costa, New J. Phys. 13 , 033028 (2011).
- [24] T. Moriya, Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985).
- [25] Y. W. Son, M. L. Cohen e S. G. Louie, Phys. Rev. Lett. 97, 216803 (2006).
- [26] R. Saito, G. G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, Physical properties of Carbon Nanotubes (Imperial College Press, London, 1998).
- [27] E. N. Economou, Green's Functions in Quantum Physics. Springer Verlag. 1983
- [28] E. V. Anda e A. Latge, J. Phys.: Condens. Matter 21, p. 4251-4261, (1988)
- [29] J. Hubbard, Proc. R. Soc. London 276 , 238 (1963).
- [30] H. Feldner, Z. Y. Meng, T. C. Lang, F. F. Assaad, S. Wessel e A. Honecker, Phys. Rev. Lett. 106, 226401 (2011)
- [31] H. Lee, Y. W. Son, N. Park, S. Han e J. Yu, Phys. Rev. 72, 174431 (2005).
- [32] F. S. Mendes Guimarães, tese mestrado, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2008.
- [33] K. Wakabayashi e S. Dutta, Solid State Communications 10, 1016 (2012).
- [34] K. Sawada, F. Ishii, M. Saito, S. Okada, e T. Kawai, Nano Lett., 9, No. 1, 269 (2009).
- [35] J. Jung e A. H. MacDonald, Phys. Rev. B 77, 233402 (2008).
- [36] J. Jung e A. H. Mac Donald PRB 81, 195408 (2010)
- [37] L. Pisani, J. A. Chan, B. Montanari e N. M. Harrison, Phys. Rev. B 75, 064418 (2007).
- [38] H. Capellmann et al. Metallic Magnetism (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987).
- [39] K. Wakabayashi e K. Aoki, International Journal of Modern Physics B, Vol. 16, No. 32 , 4897-4909, (2002).
- [40] F. Munoz-Rojas, D. Jacob, J. Fernandez-Rossier e J. J. Palacios, Phys. Rev. B 74, 195417 (2006).
- [41] J. W. Gonzalez ,M. Pacheco, L. Rosales e P. A. Orellana, EPL, 91 (2010) 66001
- [42] T. C. Li e S.-P. Lu, Phys. Rev. B 77, 085408 (2008)

- [43] G. H. Ding e C. T. Chan, *J. Phys. : Condens. Matter* 23, 205304,(2011).
- [44] M. Topsakal, H. Sevinli e S. Ciraci, *Appl. Phys. Lett.* 92, 173118 (2008).
- [45] F. Munoz-Rojas, J. Fernandez-Rossier e J. J. Palacios, *Phys. Rev. Lett.* 102, 136810 (2009).
- [46] H. Tang, M. Plihal e D. L. Mills, *J. Magn. Magn. Mater.* 187, 23 (1998).
- [47] A. T. Costa, R. B. Muniz e D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 68, 224435 (2003).
- [48] L. H. M. Barbosa, R. B. Muniz, A. T. Costa e J. Mathon *Phys. Rev. B* 63, 174401 (2001).
- [49] A. T. Costa, R. B. Muniz e D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 68 224435 (2003)
- [50] R. B. Muniz, A. T. Costa e D. L. Mills, *J. Phys.: Condens. Matter* 15, S495S504 (2003)
- [51] A. T. Costa, R. B. Muniz e D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 69, 064413 (2004)
- [52] A. T. Costa, R. B. Muniz e D. L. Mills,*Phys. Rev. B* 74, 214403 (2006)
- [53] D. N. Zubarev, *Soviet Physics Uspekhi* 3, (1960).
- [54] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter V. 2* (Oxford University Press, Oxford 1986)
- [55] R. Kubo, M. Toda e N. Hashitsume, *Statistical Physics II: Nonequilibrium Statistical Mechanics*, 2nd ed. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1985).
- [56] K. Yosida, *Theory of Magnetism* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998).
- [57] J. Kunstmann, C. Ozdogan, A. Quandt e Holger, Fehske *Phys. Rev. B* 83, 045414 (2011).
- [58] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, e A. Yacoby, *Nat. Phys.* 4, 144 (2008).
- [59] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, e M. F. Crommie, *Nat. Phys.* 5, 722 (2009).
- [60] F. Munoz-Rojas, J. Fernandez-Rossier, L. Brey e J. J. Palacios, *Phys. Rev. B* 77, 045301 (2008).
- [61] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1995)
- [62] F. Miao, S. Wijeratne, Y. Zhang, U.C. Coskun, W. Bao e C.N. Lau, *Science* 317,1530 (2007)
- [63] N. M. R. Peres, A. H. Castro Neto e F. Guinea, *Phys. Rev. B* 73, 195411 (2006).
- [64] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham e H. Park, *Nature London* 411, 665 (2001).
- [65] R. B. Muniz e D. L. Mills, *Phys. Rev. B* 66, 174417 (2002)