

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

JONAS MARINHO DUARTE

Investigação sistemática de um alótropo de grafeno  
em forma de nanofita metálica quadrilátera para  
aplicação em nanoeletrônica.

**TD 11/2025**

Belém-Pará  
2025

JONAS MARINHO DUARTE

Investigação sistemática de um alótropo de grafeno  
em forma de nanofita metálica quadrilátera para  
aplicação em nanoeletrônica.

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Pará para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Elétrica na área de Telecomunicações.

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero  
Coorientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Jr.

**TD 11/2025**

Belém-Pará  
2025

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD  
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará  
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)**

---

D812i Duarte, Jonas Marinho.  
Investigação sistemática de um alótropo de grafeno em forma  
de nanofita metálica quadrilátera para aplicação em nanoeletrônica.  
/ Jonas Marinho Duarte, . — 2025.  
95 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Jordan Del Nero  
Coorientador(a): Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Jr  
Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de  
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica,  
Belém, 2025.

1. Alótropos de carbono. 2. nanoeletrônica. 3. Teoria do  
Funcional da Densidade. 4. Funções de Green de Não-  
Equilíbrio. I. Título.

---

CDD 384



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ  
INSTITUTO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

**“INVESTIGAÇÃO SISTEMÁTICA DE UM ALÓTROPO DE GRAFENO EM FORMA DE NANOFITA METÁLICA QUADRILÁTERA PARA APLICAÇÃO EM NANOELETRÔNICA”**

**AUTOR: JONAS MARINHO DUARTE**

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 23/05/2025

**BANCA EXAMINADORA:**

---

**Prof. Dr. Jordan Del Nero**  
(Orientador – PPGEE/ITEC/UFPA)

---

**Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Júnior**  
(Coorientador - CAMPUS ANANINDEUA/UFPA)

---

**Prof. Dr. Rodrigo Melo e Silva de Oliveira**  
(Avaliador Interno - PPGEE/ITEC/UFPA)

---

**Prof. Dr. Marcos Benedito Caldas Costa**  
(Avaliador Interno - PPGEE/ITEC/UFPA)

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Shirsley Joany dos Santos da Silva**  
(Avaliadora Externa ao Programa - CAMPUS ANANINDEUA/UFPA)

---

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Khayth Marrony Rabelo Nagata**  
(Avaliadora Externa - UFOPA)

---

**Prof. Dr. Fabrício Macedo de Souza**  
(Avaliador Externo - UFU)

**VISTO:**

---

**Prof. Dr. Diego Lisboa Cardoso**  
(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

Aos meus Sobrinhos Theo Duarte e Ravi Duarte e ao meu irmãozinho João Pedro

*Ao rei eterno, o Deus único,  
imortal e invisível,  
sejam honra e glória para todo o sempre.*

I Timóteo 1:17

## Agradecimentos

Quero agradecer aos colegas egressos de grupo, Mayra Moreira e Denner Felipe Ferreira pelo suporte na compreensão dos *softwares* e pelas discussões dos resultados. Também quero agradecer ao meu amigo Júlio César da Silva dos Santos, que mesmo não participando mais do grupo me ensinou diversas técnicas utilizadas nesse trabalho.

Agradeço aos meus colegas da sala de doutorado do PPGF: Darlan Holanda, José Augusto e Leandro Ribeiro pelas conversas e ajudas que surgiram ao longo dos últimos anos.

A minha família, muito obrigado pelo apoio incondicional. Com enorme afeição, agradeço a Talita Almeida, pelo incentivo aos meus estudos, pelo carinho e cuidado por todos esses anos.

Quero agradecer ao meu coorientador Prof. Dr. Carlos Alberto Brito da Silva Jr pelo espaço no laboratório de física no campus de Ananindeua e pelo computador onde realizei os cálculos deste trabalho. Muito obrigado pelas explicações e discussões dos resultados, conversas e pelas marcantes depois do almoço no laboratório. Obrigado, Prof. Alemão.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Jordan Del Nero, muito obrigado pela oportunidade de trabalhar em seu grupo, pelas conversas, incentivos e todo apoio ao longo desses anos.

Agradeço à agência de financiamento de cunho nacional CNPq, pelo suporte financeiro.

À Deus, toda honra e glória pela sua bondade.

## *Resumo*

A busca por moléculas para a criação de dispositivos eletrônicos está em constante evolução, impulsionada pela necessidade de miniaturização. Neste contexto, este estudo explora as propriedades de um alótropo bidimensional, semelhante ao grafeno, composto por anéis de 4, 5, 6, 8 e 10 átomos de carbono, denominado Net  $\tau$ .

Através de cortes estratégicos e hidrogenação das bordas, foram obtidas duas nanofitas de Net  $\tau$  para investigação:  $\text{hybrid}\tau\text{NR-P2D}$  e  $\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$ . Para otimizar as estruturas afim de investigar propriedades eletrônicas e estruturais dessas nanofitas, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e para a análise do transporte eletrônico nos dispositivos propostos, utilizamos a DFT combinada com as Funções de Green de Não-Equilíbrio (NEGF).

Nossos resultados mostram que o Net  $\tau$  apresenta comportamento metálico, com bandas de valência e condução cruzando o nível de Fermi, confirmado pela densidade de estados não nula nessa região. As nanofitas também exibem elevada estabilidade energética, com energias de coesão entre  $-7.25$  eV/átomo e  $-8.64$  eV/átomo, dependendo da configuração estrutural.

No que concerne às propriedades de transporte, o dispositivo  $(1,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P2D}$  apresentou comportamento de transistor de efeito de campo (FET) entre  $0.0\text{V}$  e  $0.4\text{V}$ , e resposta linear para tensões superiores. Os dispositivos  $(2,5)$ ,  $(4,5)$  e  $(5,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P2D}$ , exibiram características de diodo túnel ressonante (RTD), enquanto o dispositivo  $(3,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P2D}$  mostrou comportamento quase linear. Todos os dispositivos  $\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$  -  $(1,5)$  a  $(5,5)$  - apresentaram comportamento FET com duas janelas de operação.

Em resumo, este estudo demonstra o potencial das nanofitas de Net  $\tau$  como alternativas promissoras para o desenvolvimento de nanodispositivos aplicáveis na eletrônica molecular.

**Palavras-chave:** Alótropos de carbono, nanoeletrônica, Teoria do Funcional da Densidade, Funções de Green de Não-Equilíbrio.

## *Abstract*

The search for molecules suitable for the creation of electronic devices is continuously evolving, driven by the need for miniaturization. In this context, this study explores the properties of a two-dimensional carbon allotrope, similar to graphene, composed of 4, 5, 6, 8, and 10 membered carbon rings, named Net  $\tau$ .

By means of strategic cuts and edge hydrogenation, two nanoribbons of Net  $\tau$  were obtained for investigation: hybrid $\tau$ NR-P2D and hybrid $\tau$ NR-P. To optimize the structures and investigate their electronic and structural properties, we employed Density Functional Theory (DFT). For the analysis of electronic transport in the proposed devices, we used DFT combined with Non-Equilibrium Green's Functions (NEGF).

Our results show that Net  $\tau$  exhibits metallic behavior, with valence and conduction bands crossing the Fermi level, confirmed by non-zero density of states in that region. The nanoribbons also display high energetic stability, with cohesive energies ranging from  $-7.25$  eV/atom to  $-8.64$  eV/atom, depending on the structural configuration.

Regarding transport properties, the (1,5)hybrid $\tau$ NR-P2D device exhibited field-effect transistor (FET) behavior between 0.0 V and 0.4 V, and a linear response at higher voltages. The (2,5), (4,5), and (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D devices showed characteristics of a resonant tunneling diode (RTD), while the (3,5)hybrid $\tau$ NR-P2D device displayed nearly linear behavior. All hybrid $\tau$ NR-P devices from (1,5) to (5,5) presented FET-like behavior with two distinct operation windows.

In summary, this study demonstrates the potential of Net  $\tau$  nanoribbons as promising alternatives for the development of nanodevices applicable to molecular electronics.

**Keywords:** Carbon allotropes, nanoelectronics, Density Functional Theory, Non-Equilibrium Green Functions.

## Abreviações

CI	Circuito Integrado
MOSFET	Do inglês Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor
SAM	Do inglês Self-Assembled Monolayer
FET	Do inglês Field Effect Transistor
CNT	Do inglês Carbon NanoTube
TSMC	Do inglês Semiconductor Manufacturing Company
STM	Do inglês Scanning Tunneling Microscope
AFM	Do inglês Atomic Force Microscope
IBM	Do inglês International Business Machines Corporation
MCBJ	Do inglês Mechanically Controllable Break Junction
PHAG	Penta-Hexa-heptA-Graphene
$\psi$ -Grafeno ou PSIGrafeno	Polimer-S-Indacene-Grahene
DFT	Do inglês Density Functional Theory
NEGF	Do inglês Non-equilibrium Green's Function
LDA	Do inglês Local Density Approximation
LSDA	Do inglês Local Spin-Density Approximations
GGA	Do inglês Generalized Gradient Approximation
LCAO	Do inglês Linear Combination of Atomic Orbitals
SCF	Do inglês Self-Consistente Field
SZP	Single- $\zeta$ Polarized
DZ	Double- $\zeta$
DZP	Double- $\zeta$ Polarized
TZ	Triple- $\zeta$
PBE	Perdew-Burk-Ernzerhof
BS	Do inglês Struct Band
DOS	Do inglês Density Of States
NDR	Do Negative Differential Resistance

SV	Split-Valence
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
PBE	Perdew-Burk-Ernzerhof
BS	Do inglês Struct Band
DOS	Do inglês Density Of States
NDR	Do Negative Differential Resistance
TVS	Do Transition Voltage Spectroscopy
RTD	Do inglês Resonant Tunneling Diode

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Evolução da Eletrônica . . . . .	1
1.2	Eletrônica Molecular . . . . .	8
1.3	Fabricação em Nanoescala . . . . .	10
1.4	Nanoeletrônica e Computação em Escala Nanométrica . . . . .	10
1.4.1	Novos Paradigmas de Computação . . . . .	11
1.4.2	Computação Topológica . . . . .	11
1.4.3	Computação Neuromórfica . . . . .	12
1.4.4	Antenas de Grafeno . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Carbono e sua versatilidade</b>	<b>13</b>
2.1	Alótropos de Carbono . . . . .	13
2.2	Net $\tau$ . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>19</b>
3.1	A Mecânica Quântica e a Equação de Schrödinger . . . . .	19
3.1.1	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	21
3.2	Teoria do Funcional da Densidade . . . . .	23
3.2.1	Equações de Kohn-Sham . . . . .	26
3.2.2	Funcionais de Troca-Correlação . . . . .	28
3.3	Função de Green do Não-Equilíbrio (NEGF) . . . . .	35
3.3.1	Densidade de carga . . . . .	42
3.3.2	Corrente elétrica . . . . .	43

<b>4</b>	<b>Resultados e conclusões</b>	<b>47</b>
4.1	Estabilidade das Nanofitas . . . . .	47
4.1.1	Energia de Coesão . . . . .	47
4.1.2	Espectro de Infravermelho . . . . .	48
4.2	Estrutura de Bandas e densidade de estados . . . . .	49
4.2.1	hybrid $\tau$ NR-P2D . . . . .	49
4.2.2	hybrid $\tau$ NR-P . . . . .	50
4.3	Transporte eletrônico . . . . .	51
4.3.1	hybrid $\tau$ NR-P2D . . . . .	52
4.3.2	hybrid $\tau$ NR-P . . . . .	54
4.4	HOMO-LUMO e MPSH . . . . .	56
4.4.1	hybrid $\tau$ NR-P2D . . . . .	56
4.4.2	hybrid $\tau$ NR-P . . . . .	58
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>61</b>
<b>A</b>	<b>Trabalho Publicado</b>	<b>63</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>74</b>



# Capítulo 1

## Introdução

A sociedade moderna vive avanços constantes impulsionados pela eletrônica, que promove o desenvolvimento de dispositivos cada vez mais eficientes. Essa evolução tecnológica resulta em equipamentos menores, mais rápidos e com maior capacidade de processamento e armazenamento, consumindo menos energia. Esses progressos aprimoram o desempenho de diversas tecnologias, como rádios, telefones, tablets e microcomputadores, contribuindo significativamente para a melhoria da qualidade de vida.

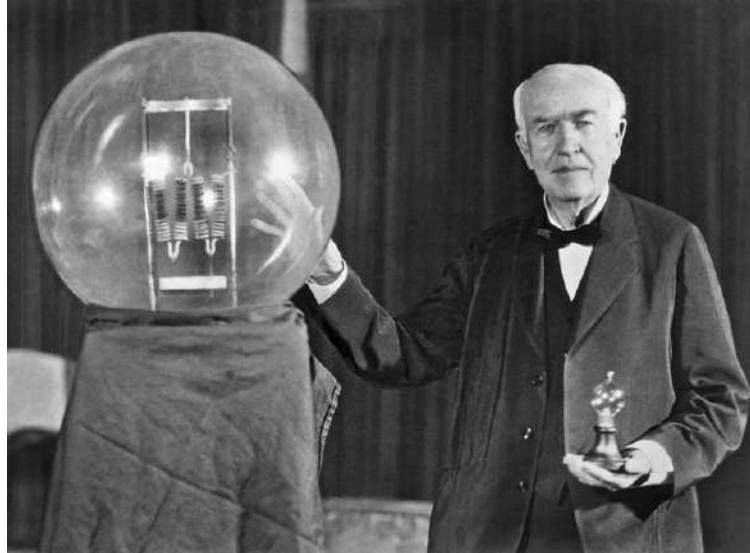
### 1.1 Evolução da Eletrônica

Os fundamentos da eletrônica foram estabelecidos no limiar dos séculos XIX e XX, um período marcado por descobertas científicas fundamentais que deram origem à era eletrônica atual. Avanços nessa época possibilitaram a compreensão e o uso controlado da eletricidade, criando as bases para o desenvolvimento das tecnologias modernas.

Em 1883, Thomas Edison realizou um experimento-chave no desenvolvimento da eletrônica: inseriu uma placa metálica dentro de uma lâmpada incandescente evacuada (conhecida como diodo de vácuo) e conectou-a a uma bateria.

Com a placa carregada negativamente em relação ao filamento aquecido, observou que nenhum fluxo significativo de corrente elétrica ocorria - os elétrons emitidos termicamente pelo filamento (fenômeno conhecido posteriormente como efeito Edison ou emissão termoiônica) eram repelidos pela placa negativa. No entanto, ao inverter a polaridade da bateria - tornando a

placa positiva - detectou-se uma corrente fluindo da placa para o circuito externo, evidenciando a condução elétrica no vácuo [1].



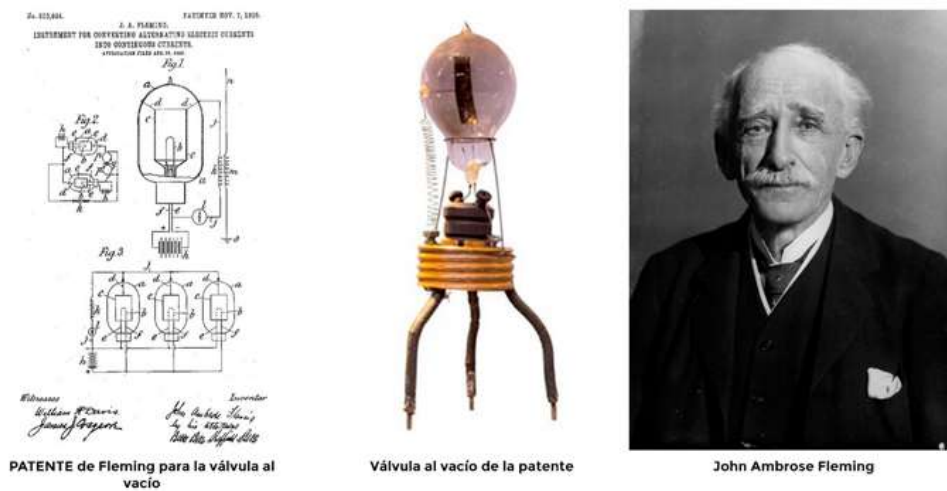
**Figura 1.1:** Thomas Edison no banquete de aniversário do jubileu de ouro da lâmpada em sua homenagem, Orange, New Jersey, 16 de outubro de 1929. Disponível em: <https://www.observo.com.br/em-outubro-de-1879-thomas-edison-faz-a-patente-da-lampada-incandescente>. Acesso em 29/03/2025

Em 1904, John Ambrose Fleming desenvolveu a válvula diodo , considerada o primeiro dispositivo eletrônico funcional. Baseando-se no efeito Edison, Fleming construiu um tubo de vácuo contendo dois elementos: um cátodo aquecido (emissor de elétrons) e um ânodo metálico (coletor de elétrons). Esse dispositivo permitia o fluxo unidirecional de corrente, atuando como um retificador de sinais de rádio.

Conhecida como válvula de Fleming, essa invenção foi amplamente utilizada como detector em sistemas de telegrafia sem fio, marcando o início da era da eletrônica.

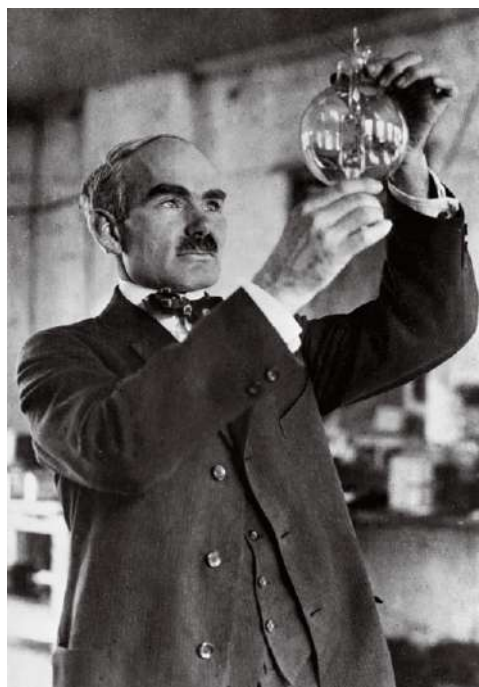
Em 1906, o inventor norte-americano Lee De Forest aprimorou a válvula diodo de Fleming ao introduzir um terceiro elemento: uma grade de controle posicionada entre o cátodo aquecido e o ânodo. Nasceu assim a válvula tríodo, o primeiro dispositivo capaz de amplificar eletronicamente sinais elétricos.

A variação de tensão aplicada à grade controlava o fluxo de elétrons entre cátodo e ânodo, permitindo ganho de sinal mesmo com pequenas variações de entrada. Essa invenção foi fundamental para o desenvolvimento da telefonia de longa distância, da rádio difusão e, posteriormente, dos primeiros computadores analógicos e digitais .



**Figura 1.2:** da esquerda para a direita: patente da válvula diodo, válvula diodo e John Ambrose Fleming. Disponível em: <https://universoretro.com.br/valvulas-termionicas-as-lampadas-essenciais-para-um-bom-som-vintage/>. Acesso em 29/03/2025

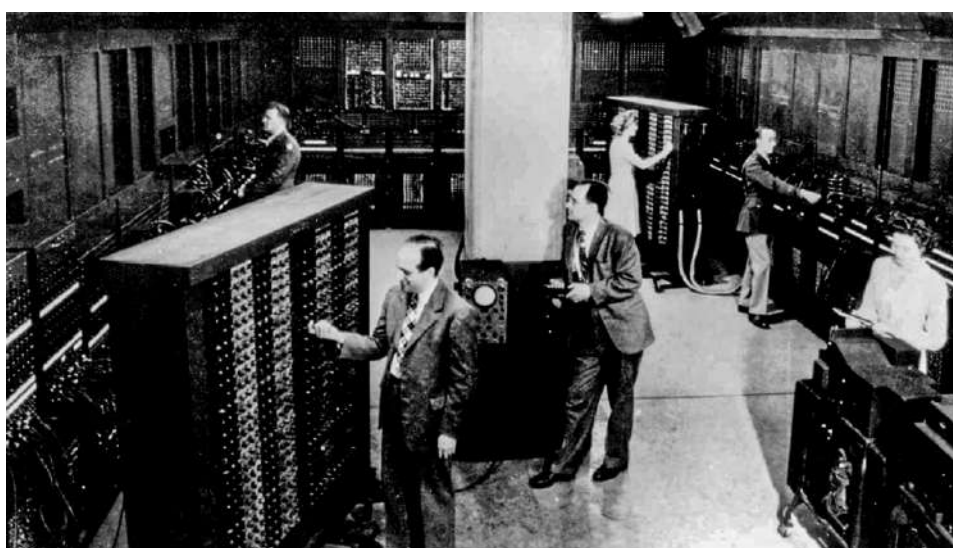
A válvula triodo marcou o início da eletrônica, possibilitando funções como amplificação, oscilação e comutação - pilares da tecnologia eletrônica até o advento do transistor, em 1947.



**Figura 1.3:** Lee De Forest trabalhando no laboratório em uma de suas muitas invenções. Disponível em: <https://yalealumnimagazine.org/articles/2285-the-man-who-invented-radio>. Acesso em 29/03/2025

Esses dispositivos, conhecidos como válvulas termiônicas, foram fundamentais para o surgimento da eletrônica e alicerçaram as primeiras tecnologias de computação. Uma aplicação marcante foi no ENIAC (Electronic Numerical Integrator and Computer), desenvolvido em 1945 durante a Segunda Guerra Mundial.

Considerado o primeiro computador eletrônico de propósito geral, o ENIAC utilizava cerca de 17.468 válvulas termiônicas para realizar cálculos balísticos complexos, representando um avanço significativo na capacidade de processamento digital.



**Figura 1.4:** ENIAC. Disponível em: <https://epraja.com.br/eniac-o-pioneiro-da-computacao-moderna/>. Acesso em 29/03/2025

Embora essenciais para o desenvolvimento da eletrônica inicial, as válvulas termiônicas apresentavam limitações significativas, como dimensões grandes e dificuldade de transporte, contrastando com a crescente demanda por dispositivos compactos e portáteis.

O elevado consumo de energia necessário para aquecer os filamentos e emitir elétrons gerava grande quantidade de calor, provocando superaquecimento e falhas frequentes. Essa fragilidade exigia manutenção constante, comprometendo a confiabilidade dos sistemas computacionais da época.

Além disso, a fabricação e substituição das válvulas eram custosas, elevando os gastos com manutenção e operação. A baixa velocidade de comutação desses dispositivos também limitava o desempenho dos computadores da época.

A inviabilidade das válvulas diante da crescente demanda por dispositivos mais práticos

e eficientes impulsionou a busca por alternativas, levando à invenção do transistor, em 1947. Essa inovação possibilitou o desenvolvimento de computadores mais compactos, rápidos e confiáveis, marcando o início da eletrônica moderna.

A introdução do transistor representou um avanço significativo na eletrônica, suplantando as válvulas termiônicas, que eram volumosas e de baixa eficiência. Essa inovação possibilitou a transformação dos dispositivos eletrônicos, promovendo a miniaturização e a expansão da tecnologia contemporânea.

Em 1947, durante experimentos com germânio, Bardeen, Brattain e Shockley observaram um efeito inesperado: um sinal elétrico podia ser amplificado ao passar pelo material. Esse fenômeno foi a base para a criação do transistor [2].



**Figura 1.5:** Bardeen e Brattain (em pé) e Shockley. Disponível em: <https://revistapesquisa.fapesp.br/o-dominio-da-eletronica/>. Acesso em 01/04/2025

Os Laboratórios Bell foram palco de intensas pesquisas sobre semicondutores, uma classe de materiais que apresentam características elétricas que os colocam em uma posição intermediária entre condutores e isolantes.

O transistor foi fundamental para o desenvolvimento de diversas tecnologias, como rádios

portáteis, computadores pessoais, celulares e a internet. Em 1956, o impacto significativo do transistor na sociedade foi reconhecido com a concessão do Prêmio Nobel de Física a Shockley, Bardeen e Brattain, pela invenção do componente.

O transistor surgiu como um novo componente, um dispositivo semiconductor notavelmente menor. Sua principal função é operar como um interruptor eletrônico, ligando (1) ou desligando (0) para manipular informações em formato binário. Foi essa inovação que deu início à segunda geração de computadores.

O estabelecimento da segunda fase da computação ocorreu graças à adoção de computadores transistorizados, que ofereceram benefícios importantes como: tamanho, confiabilidade, menor consumo de energia, velocidade e custo

No início da década de 1950, a era dos computadores transistorizados começou a despontar. Entre os projetos pioneiros, destacam-se:

- Manchester University Transistor Computer (Reino Unido): um protótipo demonstrado em 1953, embora ainda usasse válvulas para o sinal de clock.
- TRADIC (TRANsistor DIGital Computer - EUA): desenvolvido pelo Bell Labs para a Força Aérea dos EUA, o projeto foi finalizado em 1954 e é amplamente reconhecido como o primeiro computador completamente transistorizado nos EUA.
- Harwell CADET (Reino Unido): sua conclusão, em fevereiro de 1955, marcou o que muitos consideram o primeiro computador inteiramente transistorizado em escala global.

Fundamentalmente, os computadores transistorizados marcaram uma era. Eles converteram a computação de imensas ferramentas militares e de pesquisa em algo mais prático e acessível, lançando as bases para os computadores pessoais e, conseqüentemente, para a revolução digital atual. A era dos computadores transistorizados estendeu-se até o fim da década de 1960, quando foram progressivamente substituídos por máquinas que empregavam circuitos integrados (CIs)

Em 1958, Jack Kilby criou o primeiro circuito integrado funcional. Esse dispositivo revolucionário consistia em múltiplos componentes eletrônicos, como transistores, resistores e capacitores, todos interconectados em uma única pastilha de germânio.

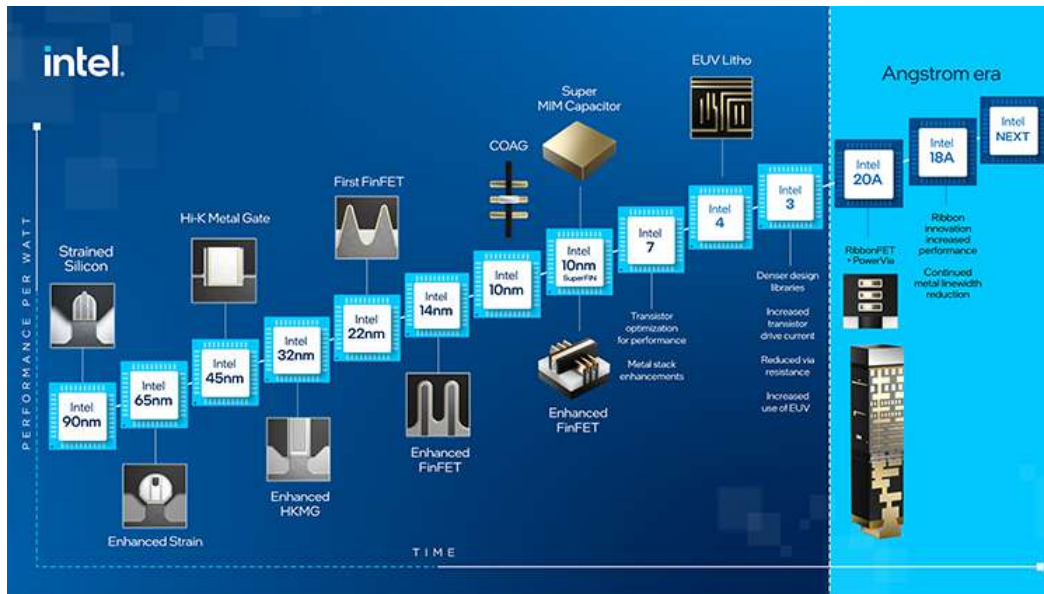
Essa inovação eliminou a necessidade de conectar componentes individuais por fios, o que permitiu a miniaturização de dispositivos eletrônicos e tornou a produção em massa mais eficiente.



**Figura 1.6:** Jack Kilby com a primeira calculadora do tamanho da palma da mão. Disponível em: <https://www.computerhistory.org/revolution/calculators/1/63/250>. Acesso em 02/04/2025

A inovação de Kilby, o circuito integrado (CI), é o alicerce da microeletrônica moderna, permitindo a criação de dispositivos cada vez menores e mais eficientes. Essa tecnologia impulsionou o desenvolvimento de diversas indústrias, como por exemplo os computadores pessoais, revolucionando o processamento e armazenamento de informações, ademais, foi crucial para o desenvolvimento de telefones celulares e internet, conectando pessoas em todo o mundo.

Os progressos significativos na engenharia eletrônica, exemplificados pelo desempenho dos computadores, revelaram uma correlação entre a velocidade de processamento e a escala dos transistores. Gordon Moore, cofundador da Intel, postulou que a densidade de transistores em circuitos integrados de silício dobra a cada 18 meses, uma observação conhecida como Lei de Moore.



**Figura 1.7:** Lei de Moore. Disponível em: <https://avalanchenoticias.com.br/desenvolvimento-e-fabricacao-de-eletronicos/intel-confirma-sua-intencao-de-recuperar-a-lideranca-em-tres-anos-a-tecnologia-de-processo-intel-18a-sera-lancada-em-2024/>. Acesso em 02/04/2025

## 1.2 Eletrônica Molecular

Esse novo campo de pesquisa tem consolidado a ideia de utilizar moléculas como blocos de construção de dispositivos eletrônicos e com isso criar diferentes campos na nanoeletrônica [3].

A eletrônica molecular tem cinco grandes campos de pesquisa:

(i) Mecânica Molecular - avalia fenômenos de torção, quebra de junções, resistências de dispositivos moleculares e efeitos de tensão mecânica no desempenho eletrônico [4];

(ii) Optoeletrônica Molecular - analisa os efeitos ópticos gerados pela interação do dispositivo eletrônico com o fóton, com interesse nas características da função trabalho, absorção, emissão de fóton, função dielétrica entre outros, com potencial aplicação em moléculas orgânicas [5];

(iii) Eletrônica Molecular - investiga os efeitos do arranjo molecular no transporte eletrônico sob efeito de tensão elétrica (ou diferença de potencial químico [6]) [4];

(iv) Spintrônica Molecular, é o campo que investiga os efeitos de spin, magnetização de eletrodos, campo magnético e magnetoresistência, que são fundamentais para a construção de dispositivos de memória em escala molecular [7]

(v) Termoeletrônica Molecular - tem como objetivo mostrar que uma tensão termoelétrica

pode oferecer novos *insights* sobre o transporte de elétrons e permite estimar a localização da energia de Fermi em relação aos níveis moleculares [8]. O campo em questão são base para o desenvolvimento de novas tecnologias a qual tem se tornado cada vez mais comum, como a computação quântica [9,10].

Em 1997, Zhou et al. [11] apresentaram uma nova técnica de fabricação para medir a condução através de um conjunto pequeno de moléculas, que garantem um bom controle sobre a área do dispositivo e a estabilidade, essa técnica ficou conhecida como automontagem (ou somente *SAM*, do inglês self-assembled monolayer). A pesquisa liderada por Reed [11–14] observou que uma camada orgânica (4-tioacetilbifenil) foi adsorvida de forma ordenada e sem defeitos, verificando assim os efeitos voltados a característica corrente-voltagem ( $I - V$ ) em temperatura ambiente, onde foi observado o caráter retificador da molécula. Recentemente, esses resultados experimentais foram obtidos via simulação computacional com resultados bem semelhantes [15].

Os pesquisadores J.C Ellenbogen e J.C Love em 2000, utilizando diodos eletrônicos moleculares, propuseram uma nova arquitetura de computadores, que viabilizou o uso de moléculas como constituintes de portas lógicas, que possibilitaram as operações Booleanas, assim como acontecem em dispositivos tradicionais (operações que ocorrem em CI), o objetivo deste trabalho foi empregar os grupos de fenilas, tais como benzeno ( $C_6H_6$ ), fenilenos ( $C_6H_4$ ), sulfeto de polifenileno ( $(SC_6H_4)_n$ ) e outros ancorados através de acetilenos ( $C_2H_2$ ) entre os anéis, atribuindo características de dispositivos condutores ou fios baseados em moléculas conjugadas [16].

A eletrônica molecular possibilita a miniaturização de dispositivos e somada com os avanços tecnológicos da indústria, ampliam a capacidade de manipular átomos e moléculas com grande precisão, buscando alternativas a fabricação baseada em litografia de dispositivos semicondutores [17]. Esse campo busca novos fenômenos acerca da corrente elétrica, ou seja, a propagação de elétrons em uma quantidade pequena de átomos. Esse campo leva ao limite de como a corrente elétrica flui através de um único átomo ou de poucas moléculas.

### 1.3 Fabricação em Nanoescala

Na década de 1980, a eletrônica molecular testemunhou um período de grande desenvolvimento, marcado pela criação do Microscópio de Tunelamento por Varredura (STM) por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer. Essa invenção pioneira abriu caminho para a manipulação e fabricação de estruturas moleculares com precisão sem precedentes.

A capacidade de obter imagens de átomos e moléculas, juntamente com a manipulação dessas estruturas por meio de uma ponta condutora de escala atômica, foi possibilitada por essa ferramenta. Posteriormente, o Microscópio de Força Atômica (AFM) foi desenvolvido, representando um avanço significativo na microscopia de varredura. [13]. A IBM em Zurique desenvolveu esses microscópios para auxiliar na descrição, manipulação e visualização de processos de transporte eletrônico em escala atômica [16, 18, 19].

Em 1997, M. Reed e J. Tour iniciaram a fabricação de dispositivos moleculares com a técnica MCBJ (Mechanically Controllable Break Junction) [20], permitindo o estudo do transporte eletrônico em moléculas únicas entre eletrodos metálicos. Essa técnica, que oferece excelente estabilidade mecânica, possibilitou o uso de moléculas mais complexas [18].

Na fabricação em nanoescala, empregam-se as abordagens "bottom-up" e "top-down" [18]. Para fabricação de alta precisão em nanoescala, a técnica "top-down" remove material de camadas maiores, usando litografia, sendo essencial para dispositivos eletrônicos modernos. Na abordagem "bottom-up", nanoestruturas são montadas a partir de blocos menores, proporcionando alta precisão e qualidade, embora com menor produção e maior custo [21].

Materiais não-metálicos, como polímeros e carbono, facilitam a integração com técnicas de silício e oferecem flexibilidade mecânica [18]. Desafios incluem a estabilidade da junção e a precisão atômica [21]. A pesquisa visa transicionar da microeletrônica para a nanoeletrônica, usando fabricação de nanodispositivos.

### 1.4 Nanoeletrônica e Computação em Escala Nanométrica

Essas áreas operam em escalas extremamente pequenas, da ordem de nanômetros ( $10^{-9}m$ ), investigando fenômenos físicos e eletrônicos que surgem nessa dimensão, com aplicações em dispositivos ultracompactos e sistemas computacionais altamente eficientes. A nanoeletrônica

e a computação em escala nanométrica estão na vanguarda da tecnologia de semicondutores e do processamento de dados, representando os avanços mais revolucionários do campo.

Graças aos avanços na área, a miniaturização extrema tornou-se realidade, com componentes eletrônicos desenvolvidos em escalas inéditas [22]. Essa capacidade resultou em uma densidade significativamente maior de componentes por chip, oferecendo maior poder de processamento em um formato mais compacto.

Diferente da microeletrônica, que se baseia no silício, a nanoeletrônica busca inovar explorando materiais com propriedades exclusivas em escala nanométrica, tais como:

- Nanotubos de Carbono: condutores elétricos e térmicos excepcionais, com potencial para substituir fios e transistores de silício.
- Grafeno: uma única camada de átomos de carbono, conhecida por sua altíssima condutividade e resistência.
- Nanofios: estruturas unidimensionais que podem ser usadas como transistores, sensores ou elementos em células solares.
- Materiais 2D: além do grafeno, outros materiais bidimensionais com propriedades eletrônicas distintas.

### 1.4.1 Novos Paradigmas de Computação

### 1.4.2 Computação Topológica

À medida que os transistores alcançam dimensões na faixa de 3 a 5 *nm*, fenômenos quânticos começam a influenciar significativamente sua operação.

Com base em princípios da mecânica quântica, como superposição e emaranhamento, a computação quântica processa informações de modo radicalmente distinto. Essa tecnologia, ainda em desenvolvimento, visa resolver problemas intratáveis para computadores clássicos, e parte das pesquisas atuais explora o uso de Férmions de Majorana para a construção de seus componentes [23].

Vale destacar que os Férmions de Majorana representam apenas uma das diversas abordagens em estudo para a computação quântica e ainda se encontram em fase experimental, apesar

dos avanços recentes, como os divulgados pela Microsoft. Essas partículas são investigadas por seu potencial de viabilizar qubits mais estáveis e resistentes a ruídos, um dos principais obstáculos no desenvolvimento dessa tecnologia.

### 1.4.3 Computação Neuromórfica

A computação neuromórfica se inspira na arquitetura e no funcionamento do cérebro humano, buscando desenvolver chips que replicam redes neurais biológicas. Essa abordagem promete alto paralelismo e eficiência energética, especialmente para aplicações em inteligência artificial [24].

### 1.4.4 Antenas de Grafeno

As antenas que operam na faixa de terahertz (0.1 THz a 10 THz), denominadas antenas THz, são dispositivos desenvolvidos para transmitir e captar ondas eletromagnéticas nessa região do espectro, situada entre as micro-ondas e a radiação infravermelha.

Para modelar antenas de grafeno que operam na faixa de tera-hertz, além de outros componentes fotônicos, foi criada uma formulação baseada em diferenças finitas no domínio do tempo, empregando uma técnica de convolução recursiva linear por partes.

As folhas de grafeno são descritas por equações recursivas específicas para os componentes tangenciais do campo elétrico, o que simplifica a aplicação de fontes de tensão ou corrente entre elas. O estudo aborda um esquema de alimentação particular para as antenas e uma técnica de ajuste de ressonância com uma geometria similar à de uma "gravata borboleta". A validação dessa formulação numérica e do esquema de alimentação foi realizada por meio de comparação com informações já disponíveis na literatura [25].

O tempo de chaveamento (ou comutação) é um parâmetro crítico para o desempenho de transistores, principalmente em circuitos digitais e de alta frequência. Esse parâmetro determina o intervalo necessário para o transistor alternar entre os estados ligado (ON) e desligado (OFF), refletindo assim sua velocidade de resposta a um sinal de controle.

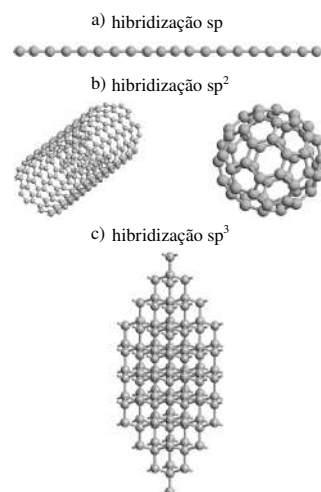
## Capítulo 2

# Carbono e sua versatilidade

Na nanotecnologia, o carbono se destaca pela capacidade de formar nanoestruturas com propriedades únicas. Nanotubos de carbono e grafeno, por exemplo, são materiais promissores para a criação de dispositivos eletrônicos e sensores de alta performance.

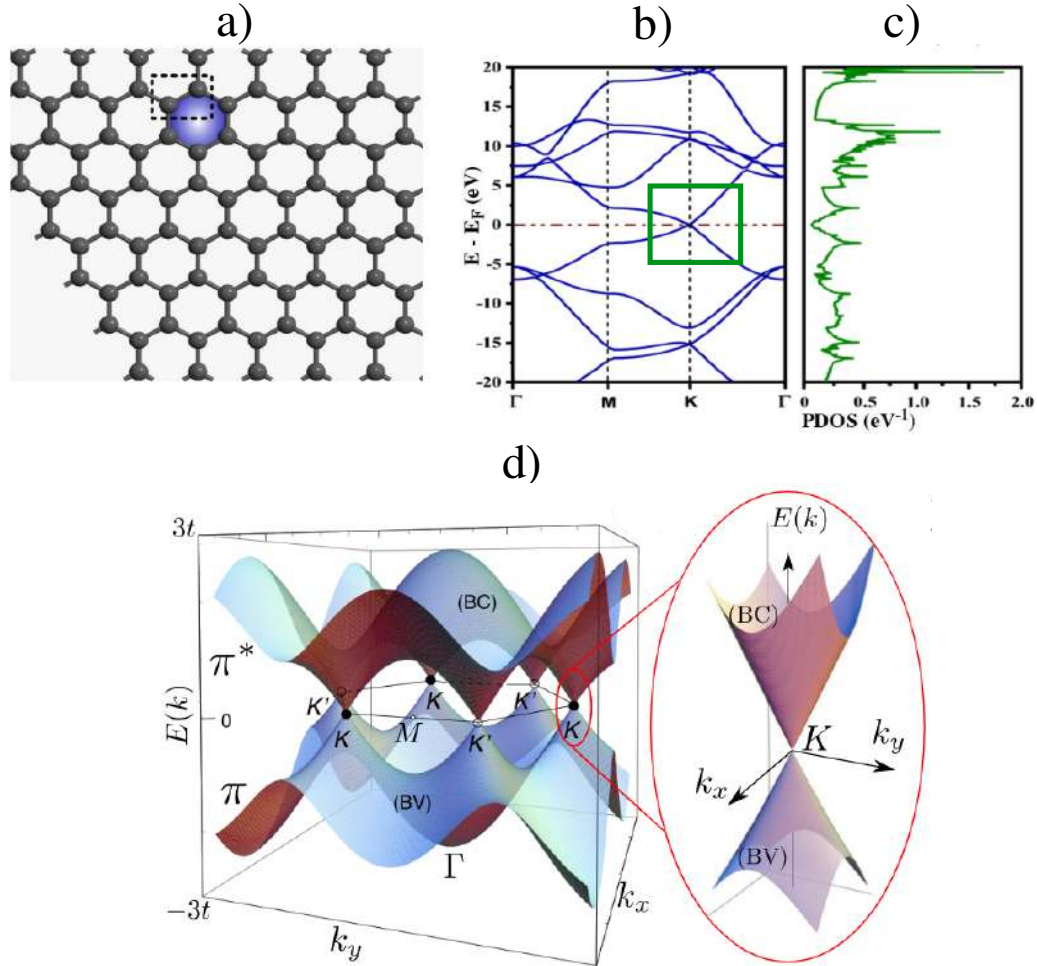
### 2.1 Alótropos de Carbono

A versatilidade do carbono (C), elemento químico fundamental na composição de organismos vivos e no domínio da química orgânica, manifesta-se em sua capacidade de formar uma variedade de estruturas (lineares, planares, tridimensionais) em virtude da hibridização de seus orbitais atômicos ( $sp$ ,  $sp^2$  e  $sp^3$ ), conforme ilustrado na Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Tipos de hibridização do carbono. a) carbyne, hibridização  $sp$ , b) nanotubo de carbono e fulereno, hibridização  $sp^2$  e c) diamante, hibridização  $sp^3$ . [26]

O grafeno, um alótropo do carbono com estrutura hexagonal bidimensional, como mostra a figura 2.2, possui orbitais  $\sigma$  (ligações fortes) e  $\pi$  (interação momento-energia). Os pontos de Dirac na Zona de Brillouin derivam dos orbitais  $\pi$ .

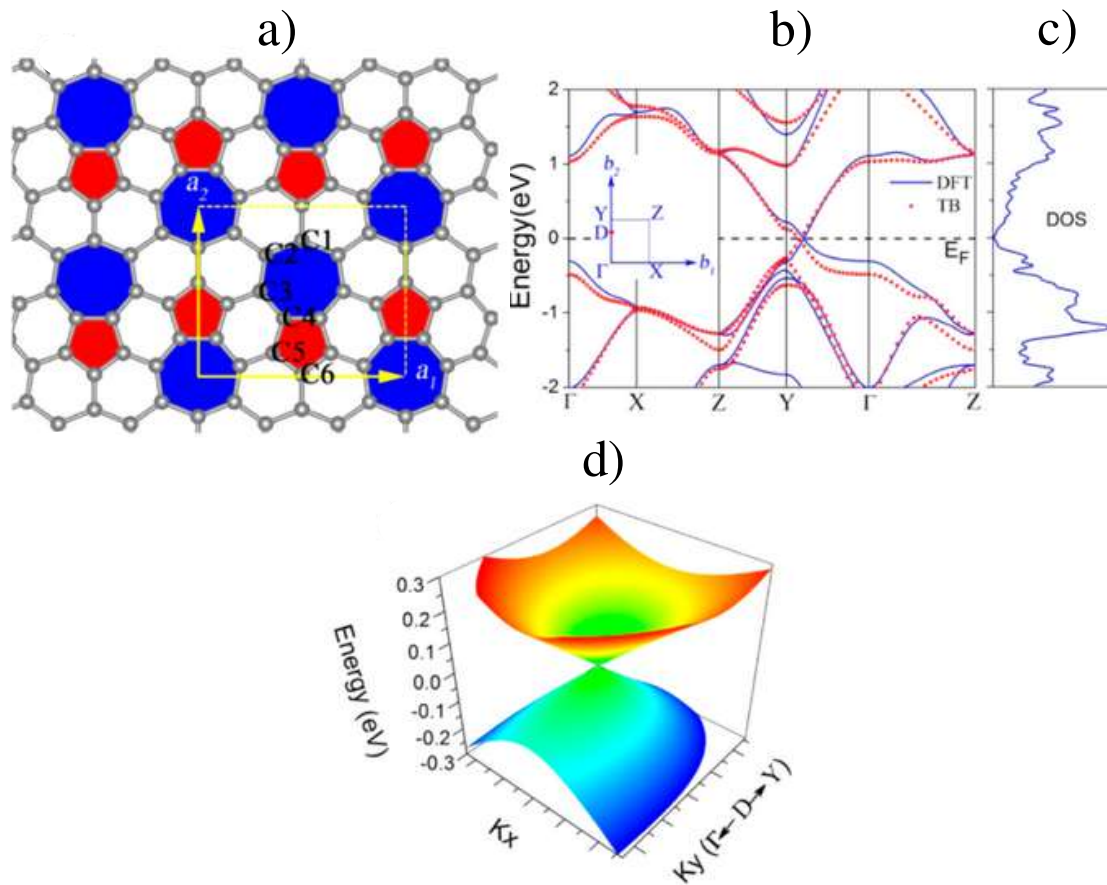


**Figura 2.2:** a) Rede e célula unitária (retângulo tracejado) do grafeno. b) Estrutura de Bandas e Cone de Dirac (retângulo) e c) Densidade de Estados do Grafeno. d) A estrutura de bandas do grafeno na primeira zona de Brillouin apresenta cones de Dirac centrados nos pontos K desta zona. A região vermelha ilustra um desses cones. Adaptada de [27]

Embora o grafeno seja um excelente condutor, seu gap zero impede o controle da condução elétrica, inviabilizando seu uso como transistor, diferente do silício, onde a condução é interrompida sem tensão, o grafeno sempre permite fluxo de elétrons.

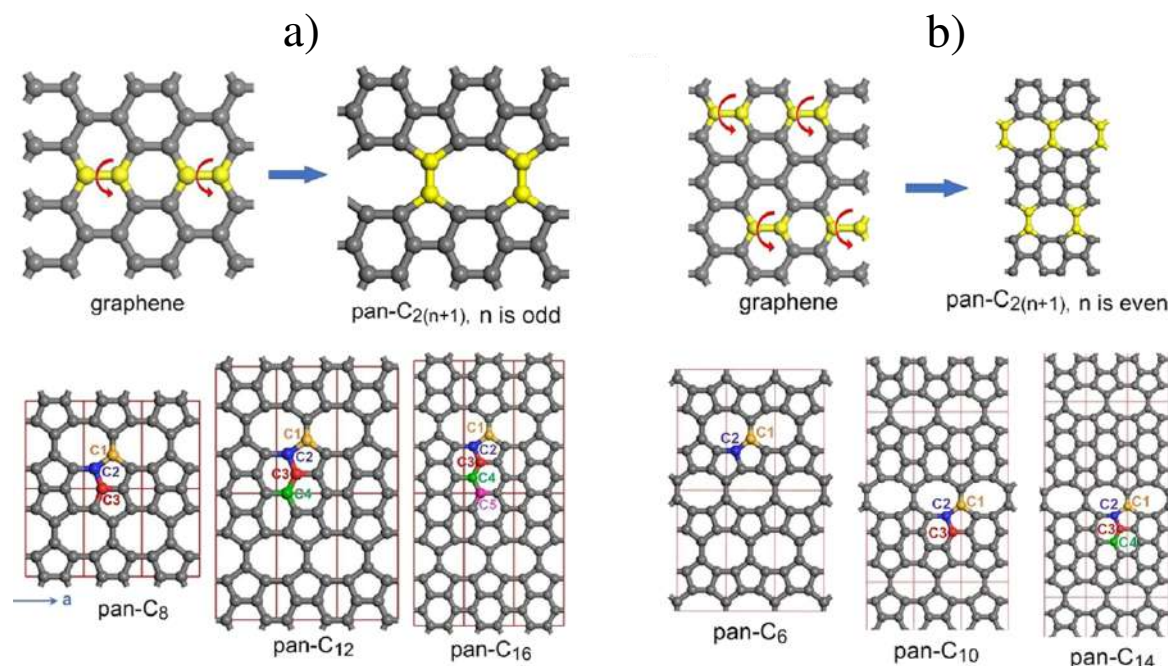
Pesquisas com alótropos de carbono, como fulereno [28, 29], poliacetilenos e grafeno, renderam Prêmios Nobel [28, 30]. O grafeno [27, 28], em particular, destaca-se por suas aplicações em catálise, biossensores e eletrônica molecular, impulsionando a pesquisa em novos alótropos 2D do carbono [31–33].

Em 2015, Wang et al. propuseram o PHAGrafeno [34], um alótropo 2D de carbono com anéis 5-6-7, mostrando cones de Dirac distorcidos. Esses cones, influenciados pela tensão, permitem controlar a velocidade de Fermi dos elétrons [35].



**Figura 2.3:** a) Rede e célula unitária do PHAGrafeno. b) Estrutura de Bandas. c) Densidade de Estados do Grafeno. d) Dispersão de energia 3D para o PHAGrafeno com cones de Dirac distorcidos no nível de Fermi na primeira Zona de Brillouin. Adaptada de [34]

Em 2025, Liu et.al. [36] propuseram o Pan- $c_{2(n+1)}$ , um alótropo de carbono obtido ao rotacionar os pares de átomo em certas posições do grafeno, gerando assim anéis com 5 e 8 carbonos, como mostra a figura 2.4. O índice  $n$  indica a largura da nanofita de grafeno, e a estrutura varia conforme  $n$  é par ou ímpar, com alinhamentos diferentes. A capacidade de controlar a largura das nanofitas e, conseqüentemente, as propriedades eletrônicas, abre caminho para dispositivos eletrônicos ultrafinos e sensores.



**Figura 2.4:** a) Rede de Grafeno e os átomos após de carbono após a rotação, com  $n$  ímpar b) Rede de Grafeno e os átomos após de carbono após a rotação, com  $n$  par [36].

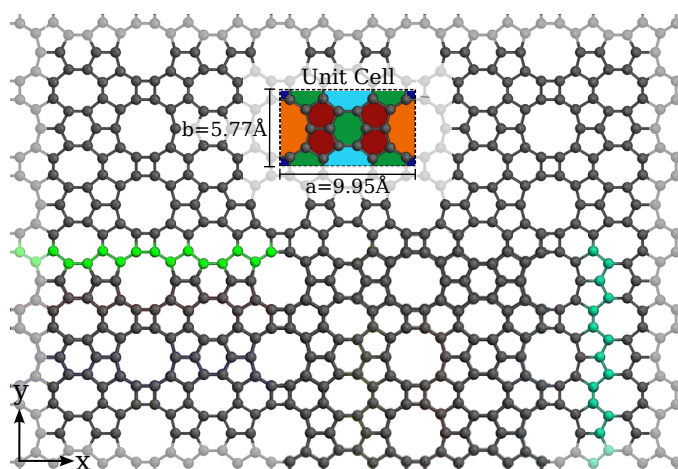
## 2.2 Net $\tau$

Em 2019, Wang et.al. [37], por meio de cálculos de primeiros princípios, propuseram um novo alótropo bidimensional do carbono chamado Net  $\tau$ , composto por anéis quadriláteros, pentagonais, hexagonais, octogonais e decagonais (ver Fig. 2.5). Essa estrutura apresenta estabilidade dinâmica e potencial aplicação como material anódico em baterias de íon-lítio. Sua síntese pode ser realizada pelo método bottom-up, por meio de reações intermediárias envolvendo benzociclobuteno ( $C_8H_6$ ) e fulvaleno ( $C_{10}H_8$ ).

Essa descoberta não apenas amplia a família de alótropos do carbono, mas também oferece uma nova estratégia para o desenvolvimento de materiais anódicos de alto desempenho com estrutura 2D contendo anéis de carbono.

Assim como outros alótropos 2D do carbono, a rede Net  $\tau$  apresenta caráter metálico. De acordo com estudos [38–41], esse alótropo mostra potencial para investigação de efeitos decorrentes da redução dimensional, destacando-se como material promissor para aplicações em nanoeletrônica.

Nesse contexto, nanofitas de Net  $\tau$  ( $\tau\text{NR}$ ) têm sido propostas para análise das propriedades eletrônicas em estruturas confinadas. Recentemente, Duarte et.al. [42] realizaram um estudo



**Figura 2.5:** Rede e célula unitária de Net  $\tau$  e as direções de cortes na direção  $x$  e  $y$  e para obter as nanofitas

sistemático utilizando um formato de borda para obter nanofitas com diferentes larguras afim de investigar suas aplicações em nanoeletrônica.

Neste trabalho, realizamos cortes na rede de Net  $\tau$ , nas direções  $x$  e  $y$  (Figura 2.5), visando obter estruturas para investigar suas propriedades estruturais e de transporte. Após esse processo, as bordas foram hidrogenadas para a formação de nanofitas de Net  $\tau$ , objetivando o desenvolvimento de nanodispositivos aplicáveis à eletrônica molecular.

As nanofitas foram nomeadas conforme suas dimensões, adotando a notação  $(n,m)$ , onde  $n$  indica a largura (direção  $y$ ) e  $m$  o comprimento fixo (direção  $x$ ). Assim, estruturas como  $(1,5)$ ,  $(2,5)$  até  $(5,5)$  representam variações na largura, com cinco repetições fixas ao longo do eixo  $x$ .

As nanofitas foram denominadas  $hybrid\tau NR-P2D$  (nanofita de Net  $\tau$  com borda híbrida com 1 Hidrogênio ligado ao anel pentagonal e 2 Hidrogênios ligados ao anel decagonal), e  $hybrid\tau NR-P$  (nanofita de Net  $\tau$  com borda híbrida borda híbrida e 1 Hidrogênio ligado ao anel pentagonal).

Na literatura, os cortes realizados nas direções  $x$  e  $y$  são chamados de *zigzag* e *armchair*, respectivamente, porém, a estrutura do Net  $\tau$ , devido à sua alta ordem atômica, perde a característica *zigzag* na direção  $x$ , apresentando bordas híbridas (*zigzag* e *armchair*) em ambas as direções. Na direção  $y$ , algumas regiões mantêm parcialmente a simetria *armchair*.

A hibridização do carbono gera materiais como polímeros conjugados, usados em diversos

dispositivos eletrônicos [16, 18, 19, 43]. A dopagem controla a condutividade, crucial para a nanoeletrônica [18]. Essas propriedades, aliadas à abundância do carbono, o tornam um potencial substituto do silício.

## Capítulo 3

# Fundamentação Teórica

Inicialmente, a mecânica clássica de Newton, que descrevia o movimento de objetos macroscópicos e planetas, era considerada suficiente para átomos e partículas subatômicas. Contudo, no final do século XIX, experimentos revelaram a sua inadequação para o mundo microscópico, culminando na necessidade de novos conceitos e equações, descobertos na década de 1920.

### 3.1 A Mecânica Quântica e a Equação de Schrödinger

A mecânica quântica descreve fenômenos em escala molecular, atômica e nuclear, com dimensões da ordem de Angstroms ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} m$ ) [44]. Os princípios da mecânica quântica fundamentam quase todas as técnicas de espectroscopia e microscopia, essenciais para investigar composição e estrutura em química e biologia.

Na mecânica quântica, a Equação de Schrödinger independente do tempo [45] fornece a descrição dos estados eletrônicos e propriedades de átomos, moléculas e sólidos. Hartree e Hylleraas foram pioneiros nesses cálculos para átomos polieletrônicos, e Fock, em 1930, desenvolveu o método de Hartree-Fock, padrão inicial para estudos eletrônicos.

Inspirado por De Broglie e na teoria de Hamilton-Jacobi, o físico austríaco Erwin Schrödinger (1887-1961) desenvolveu a Mecânica Quântica Ondulatória, apresentada em quatro artigos de 1926 nos *Annales de Physique Leipzig*. O principal resultado foi a equação de Schrödinger, que descreve as órbitas estacionárias dos elétrons atômicos.

Conhecendo a energia potencial que atua sobre uma partícula, a equação de Schrödinger

nos permite determinar a forma do seu estado quântico, que é uma solução dessa equação para aquela energia potencial [46]. Podemos escrever a energia para um sistema clássico de partículas como:

$$\mathbf{E} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (3.1)$$

onde,  $\mathbf{T}$  é a energia cinética e  $\mathbf{V}$  a energia potencial do sistema. A equação de Schrödinger simplificada representa um sistema quântico, descrevendo a função de onda (auto-função  $\Psi$ ) e o comportamento de suas partículas sob a influência de um campo de forças (operador de energia potencial).

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (3.2)$$

Na equação de Schrödinger,  $\hat{\mathcal{H}}$  é o operador hamiltoniano, que fornece os valores de energia do sistema (em unidades atômicas), e  $\Psi$  é a função de onda. Para um sistema com  $\mathbf{M}$  núcleos (posições  $R_A$ ) e  $\mathbf{N}$  elétrons (posições  $r_i$ ) o operador hamiltoniano  $\hat{\mathcal{H}}$  é dado por:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.3)$$

Podemos escrever a equação (3.3) na forma simplificada como:

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (3.4)$$

em que:

$$\hat{T}_e = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} \rightarrow \text{operador para a energia cinética dos elétrons.}$$

$$\hat{T}_N = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} \rightarrow \text{operador para a energia cinética do núcleo.}$$

$$\hat{V}_{Ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \rightarrow \text{operador para a energia potencial de atração elétron - núcleo.}$$

$$\hat{V}_{ee} = + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \rightarrow \text{operador para a energia potencial de repulsão elétron - elétron.}$$

$$\hat{V}_{NN} = + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \rightarrow \text{operador para a energia potencial de repulsão núcleo - núcleo.}$$

onde,  $Z_A$  é a carga do núcleo  $A$ ;  $|\vec{r}_i - \vec{R}_A|$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ , e  $|\vec{R}_A - \vec{R}_B|$  a distância entre o núcleo  $A$  e o núcleo  $B$  e,  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Para o átomo de hidrogênio, a simplicidade de sua composição (apenas um próton e um elétron) permite que a equação de Schrödinger seja resolvida de forma exata. Contudo, em átomos com múltiplos elétrons ou em moléculas, a complexidade das interações elétron-elétron e elétron-núcleo impede a obtenção de soluções exatas para a equação de Schrödinger.

Devido à maior massa dos núcleos em relação aos elétrons, a aproximação de Born-Oppenheimer assume que o movimento nuclear é lento e pode ser considerado estacionário. Consequentemente, os elétrons se movem em um campo de núcleos essencialmente fixos, e seu movimento é determinado pelas distâncias inter-nucleares [47, 48]

### 3.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer simplifica a equação de Schrödinger eletrônica ao desconsiderar a energia cinética nuclear e tratar a repulsão Coulombiana entre os núcleos como constante. A energia eletrônica total é, então, a soma da energia eletrônica com essa energia potencial internuclear.

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.5)$$

resultando em:

$$\hat{\mathcal{H}}_{E\text{letr}} |\Phi_{E\text{letr}}\rangle = E_{E\text{letr}} |\Phi_{E\text{letr}}\rangle \quad (3.6)$$

sendo  $\hat{H}_{E\text{letr}}$  o hamiltoniano eletrônico,  $E_{E\text{letr}}$  a energia eletrônica do sistema e  $\Phi_{E\text{letr}}$  a função de onda associada à solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger para um conjunto fixo de coordenadas [49].

Fixando os núcleos, a energia total do sistema consiste na soma da energia eletrônica e da energia potencial internuclear, que já considera a repulsão nuclear constante.

$$E_{\text{Total}} = \sum E_{E\text{letr}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.7)$$

Adicionalmente à descrição do movimento eletrônico, essa aproximação possibilita resolver a equação de Schrödinger para o movimento nuclear, incorporando a influência dos elétrons como um potencial que varia com as posições dos núcleos [50].

Em cálculos de geometria molecular de equilíbrio, busca-se a configuração nuclear de mínima energia, o que é feito computacionalmente resolvendo a Equação de Schrödinger eletrônica para diversas configurações nucleares até a convergência para a menor energia, simplificando o problema original pela aproximação de Born-Oppenheimer [51].

Apesar da aproximação de Born-Oppenheimer, a Equação de Schrödinger só possui solução exata para sistemas monoelétrônicos. Para descrever soluções aproximadas da Equação de Schrödinger eletrônica em sistemas polieletrônicos, como moléculas, utiliza-se a aproximação de Hartree-Fock, que emprega um único determinante de Slater [52] para determinar a energia da função de onda do estado fundamental.

A aproximação de Hartree-Fock simplifica o problema de  $N$  elétrons tratando cada elétron individualmente sob a influência de um campo médio criado pelos outros  $N-1$  elétrons e pelo campo dos núcleos fixos [45]. Dessa forma, o sistema de  $N$  elétrons é aproximado pela soma de  $N$  sistemas de um elétron.

Os spins-orbitais  $X_{(x)}$ , que dependem das coordenadas espaciais e de spin do  $i$ -ésimo elétron, constituem os elementos de um determinante de partícula única. A função de onda  $\Psi$  para um sistema com  $N$  elétrons é uma combinação linear de permutações de pares de elétrons, antisimétrica sob troca  $\Psi(\dots, X_i, \dots, X_k, \dots) = -\Psi(\dots, X_k, \dots, X_i, \dots)$  [53]. O determinante de Slater é uma forma de obter essas funções de onda antisimétricas.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} X_i(\vec{x}_1) & X_j(\vec{x}_1) & \dots & X_k(\vec{x}_1) \\ X_i(\vec{x}_2) & X_j(\vec{x}_2) & \dots & X_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_i(\vec{x}_N) & X_j(\vec{x}_N) & \dots & X_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.8)$$

De forma simplificada,

$$|\Psi_0\rangle = |X_1, X_2, \dots, X_N\rangle \quad (3.9)$$

onde,  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é o fator de normalização da matriz. Os spins-orbitais  $X_{(x)}$  são definidos da seguinte

forma:

$$X_{(x)} = \begin{cases} \psi(\vec{r})\alpha(w) \\ \psi(\vec{r})\beta(w) \end{cases} \quad (3.10)$$

Na equação,  $\psi(\vec{r})$  representa a autofunção espacial, enquanto  $\alpha(w)$  e  $\beta(w)$  denotam as autofunções correspondentes aos números quânticos de spin “para cima” e “para baixo”, respectivamente.

Os subscritos  $1, 2, \dots, n$  identificam o estado quântico de cada elétron, indicando que cada spin-orbital descreve a distribuição eletrônica em função das coordenadas de um único elétron (três espaciais e uma de spin). Para eliminar integrais de sobreposição entre os estados, as funções espaciais devem ser escolhidas de forma a serem ortogonais, ou seja:

$$\langle X_i | X_j \rangle = \delta_{ij} \quad (3.11)$$

Apesar de simplificar o sistema ao propor que a energia total é a soma das energias individuais dos elétrons [54] e fornecer bons resultados para algumas propriedades, o método de Hartree negligencia a correlação eletrônica instantânea [55].

## 3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foca na densidade eletrônica em vez da função de onda. A energia molecular é funcional da densidade eletrônica, que por sua vez depende da posição dos elétrons. Assim, a densidade eletrônica determina a energia e outras propriedades do estado fundamental [54,55]. Este método é utilizado neste trabalho, e seus princípios básicos serão apresentados a seguir.

A DFT é uma técnica fundamental em cálculos de estrutura molecular, amplamente utilizada por seu menor custo computacional e boa concordância experimental em relação ao Hartree-Fock [55]. Fundamentada nos teoremas de Hohenberg-Kohn e nas equações de Kohn-Sham [53] a DFT visa resolver a Equação de Schrödinger para sistemas poliatômicos.

Utilizando a aproximação Born-Oppenheimer, o Hamiltoniano eletrônico pode ser definido como:

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.12)$$

Na equação (3.12), o primeiro termo ( $\hat{T}_e$ ) representa o operador de energia cinética dos elétrons, o segundo ( $\hat{V}_{ee}$ ) o operador de energia potencial de repulsão intereletrônica, e o último ( $\hat{V}_{Ne} = \hat{v}(r_i)$ ) o operador de energia potencial externa devido à interação elétron-núcleo.

A partir do operador Hamiltoniano eletrônico pode-se escrever a equação de autovalor:

$$\hat{\mathcal{H}}_{E\text{letr}}|\Phi_{E\text{letr}}\rangle = E_{E\text{letr}}|\Phi_{E\text{letr}}\rangle$$

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}]|\Phi_{E\text{letr}}\rangle = E_{E\text{letr}}|\Phi_{E\text{letr}}\rangle \quad (3.13)$$

Para simplificar, a notação  $\Phi_{E\text{letr}}$  será substituída apenas por  $\Phi$ . Com isto, a energia total do sistema para um estado  $|\Phi\rangle$  será definido por:

$$E_{Total} = \langle\Phi|\hat{\mathcal{H}}_{E\text{letr}}|\Phi\rangle + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (3.14)$$

A densidade eletrônica do sistema correspondente a base fundamental da DFT é definida pela equação:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int \Phi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_N \quad (3.15)$$

Para um sistema com  $N$  elétrons, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , que depende de três coordenadas espaciais, define a probabilidade de encontrar qualquer um dos  $N$  elétrons em um volume  $d\vec{r}$  na posição  $\vec{r}$ . Ela tende a zero no infinito e, integrada em todo o espaço, resulta no número total de elétrons.

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad e \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (3.16)$$

Ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica ( $\rho$ ) é um observável experimentalmente acessível, por exemplo, via difração de raios-X. A DFT ganhou legitimidade com os Teoremas de Hohenberg-Kohn em 1964 [56], que estabeleceram a possibilidade de usar ( $\rho$ ) como variável fundamental em vez do número de partículas ( $N$ ) e do potencial externo ( $\hat{v}$ ).

Os teoremas serão apenas enunciados nesta seção.

O **primeiro teorema** afirma que: *A densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho(\vec{r})$  é unicamente determinada, a menos de uma constante adicional, a partir do potencial externo  $\hat{v}$ .*

Com esta proposição pode-se escrever a energia total do sistema com referência a densidade eletrônica do estado fundamental  $\rho_0$ . Assim, tem-se:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + V_{ext}[\rho_0] \quad (3.17)$$

Esta equação é separada em dois termos, um considerado como universal (no sentido que independe de  $N$ ,  $Z_A$  e  $R_{AB}$ ) e o outro dependente do sistema (energia potencial de atração núcleo-elétron) [57]. Com isso, pode-se escrever:

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + E_{ee}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})\hat{v}d\vec{r} \quad (3.18)$$

(*Termo Universal*)      (*Dependente do Sistema*)

Reagrupando os termos da equação (3.18) um novo termo independe do sistema chamado de *Funcional de Hohenberg-Kohn* ( $F_{HK}$ )[ $\rho_0$ ] será considerado:

$$E[\rho_0] = \int \rho_0(\vec{r})\hat{v}d\vec{r} + F_{HK} \quad (3.19)$$

Analisando o Funcional  $F_{HK}$ , nota-se que dentre todas as funções de onda geradoras de densidade eletrônica, ele fornece aquela com mais baixa energia para o sistema. Assim, o  $F_{HK}$  é representado por:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{ee}[\rho] = \langle \Phi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Phi \rangle \quad (3.20)$$

As formas matemáticas exatas dos funcionais de energia cinética  $T[\rho]$  e de interação elétron-elétron  $E_{ee}[\rho]$  são desconhecidas, o que impede a solução exata da equação de Schrödinger para sistemas gerais. No entanto, a forma exata da parte Coulombiana clássica  $J[\rho]$  pode ser determinada:

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (3.21)$$

Na equação  $E_{ncl}[\rho]$  representa a contribuição não clássica da interação elétron-elétron, englobando correção de auto-interação, troca e correlação de Coulomb. A determinação das formas explícitas dos funcionais  $T[\rho]$  e  $E_{ncl}[\rho]$  é um desafio central na DFT.

O **segundo teorema** afirma que *O valor mínimo do funcional da energia  $E[\rho]$  é a energia do estado fundamental e a densidade com a qual se obtém esse mínimo é a densidade exata de uma partícula no estado fundamental.*

Ou seja, mediante o uso do princípio variacional, a energia encontrada para o sistema é a menor possível. Isto é:

$$E_0[\rho] \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + E_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] \quad (3.22)$$

A equação (3.22) demonstra que qualquer densidade de entrada  $\tilde{\rho}$  arbitrária, desde que satisfaça  $\tilde{\rho} \geq 0$  e  $\int \tilde{\rho} d\vec{r} = N$ , associada a um potencial externo  $\tilde{E}_{ee}$ , fornece um limite superior para a energia do estado fundamental  $E_0$ . A igualdade somente é alcançada quando a densidade exata do estado fundamental é utilizada na equação (3.17)

### 3.2.1 Equações de Kohn-Sham

Em 1965, Kohn e Sham [58] propuseram um método para determinar o funcional exato da energia cinética, ausente na formulação explícita do teorema de Hohenberg-Kohn. A solução consistiu em utilizar a energia cinética exata de um sistema de referência não interagente com a mesma densidade eletrônica do sistema real interagente [57], conforme a expressão:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i^{KS} | \nabla^2 | \Psi_i^{KS} \rangle, \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \sum_{s=i}^N |\Psi_i^{KS}(\vec{r}, s)|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (3.23)$$

Sendo que a energia  $T_S$  não é a energia cinética verdadeira do sistema, isto é,  $T_S \neq T$ . Logo, Kohn e Sham representaram isso, através de uma separação do funcional  $F[\rho]$  como:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad (3.24)$$

onde o último termo  $E_{XC}$ , definido por Kohn-Sham, é conhecido como a *energia de troca-correlação* (XC) de um sistema interagente com densidade  $\rho(r)$  que inclui a parte residual da energia cinética ( $T_C[\rho]$ ),  $T[\rho] - T_S[\rho] = T_C[\rho]$ , em que  $T[\rho]$  é o funcional de energia cinética exata. Assim o termo  $E_{XC}$  é definido por [57]:

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{nc}[\rho] \quad (3.25)$$

Este funcional contém todos os termos não conhecidos dentro dos limites destas aproximações e que não podem ser calculados exatamente. E ele não somente contém a parte não-clássica da correção dos efeitos de auto-interação, mas também, uma parte pertencente à energia cinética do sistema [57].

Para determinar os orbitais que devem ser usados neste cálculo escreve-se a expressão da energia do sistema interagente em termos da separação descrita na equação (3.23), destacando a dependência dos orbitais como indicado na equação (3.24), obtendo:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (3.26)$$

Escrevendo de forma mais explícita, tem-se:

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T_S[\rho] + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{XC}[\rho] + \int \rho_0(\vec{r})\hat{v}d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i^{KS} | \nabla^2 | \Psi_i^{KS} \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \int \int \frac{|\Psi_i^{KS}(\vec{r}_1)|^2 |\Psi_j^{KS}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \\ &+ E_{XC}[\rho] - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} |\Psi_i^{KS}(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (3.27)$$

A equação (3.27) revela que o funcional de troca-correlação ( $E_{XC}[\rho]$ ) é o único termo com forma desconhecida. Aplicando o princípio variacional e a condição de ortonormalização dos orbitais de Kohn-Sham ( $\langle \Psi_i^{KS} | \Psi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}$ ), derivam-se as equações de Kohn-Sham:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}_1) \right] \Psi_i^{KS} = \mathcal{E}_i \Psi_i^{KS} \quad (3.28)$$

onde,  $\mathcal{E}_i$  são as energias dos orbitais Kohn-Sham e  $V_{eff}$  é o potencial que é dado por:

$$V_{eff}(\vec{r}_1) = \left( \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right) \quad (3.29)$$

As contribuições na equação (3.29) permitem resolver as equações para os orbitais de partícula única (3.28), determinando os orbitais e a densidade do estado fundamental. Dada a dependência mútua entre o potencial efetivo ( $V_{eff}$ ), os orbitais e a densidade, as equações de Kohn-Sham requerem um processo iterativo e autoconsistente para sua solução [55].

O potencial de troca-correlação ( $V_{XC}$ ), crucial na DFT, é calculado como a derivada funcional da energia de troca-correlação ( $E_{XC}[\rho]$ ):

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho} \quad (3.30)$$

Uma derivada funcional, similar à derivada ordinária, atua sobre  $E_{XC}[\rho]$ , uma grandeza cujo valor depende de toda a função  $\rho(\vec{r})$ , e não de um único ponto [48].

### 3.2.2 Funcionais de Troca-Correlação

A energia de troca-correlação ( $E_{XC}[\rho]$ ) é um funcional da densidade eletrônica que inclui a energia de troca (correlação de elétrons de mesmo spin) e a diferença de energia cinética entre o sistema real e um sistema não interagente.

A energia de troca-correlação ( $E_{XC}[\rho]$ ) não possui uma forma única e simples, sendo necessário obter aproximações práticas [57]. Essas aproximações, como a Aproximação da Densidade Local (LDA), a Aproximação da Densidade de Spin Local (LSDA) e a Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA), utilizam funcionais locais ou quase-locais dependentes da densidade.

### - Aproximação Local da Densidade (LDA)

A Aproximação da Densidade Local (*Local Density Approximation*, LDA) é a forma mais simples para a energia de troca e correlação ( $E_{XC}[\rho]$ ), servindo de base para outros funcionais aproximados. Ela modela o sistema como um gás de elétrons livres e homogêneo com densidade eletrônica constante, sendo válida para sistemas com variação suave de  $\rho(\vec{r})$ , e é expressa por:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.31)$$

Nesta expressão  $\mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})]$  é a energia de troca-correlação por elétron de um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho = \rho(\vec{r})$ . Com isso, esta energia é ponderada pela probabilidade  $\rho(\vec{r})$  de existir um elétron na posição  $\vec{r}$ . Dentro desta aproximação as contribuições e troca-correlação são tratadas separadamente:

$$\mathcal{E}_{XC}[\rho(\vec{r})] = \mathcal{E}_X[\rho(\vec{r})] + \mathcal{E}_C[\rho(\vec{r})] \quad (3.32)$$

em que,

$$E_X[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_X[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad e \quad E_C[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_C[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.33)$$

são, respectivamente, a energia de troca total e a energia de correlação total para o gás de elétrons na aproximação LDA.

A expressão para a energia de troca total de um elétron em um gás de elétrons uniforme de densidade  $\rho(\vec{r})$  pode ser obtida analiticamente por [57]:

$$E_X^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} d\vec{r} \quad (3.34)$$

A LDA é vantajosa por sua simplicidade, com energia e potencial expressos algebricamente em função da densidade, descrevendo bem sistemas com densidade de variação lenta. Contudo, sua precisão é limitada em sistemas com descontinuidades na densidade eletrônica, como em interações entre moléculas distintas [48].

#### - Aproximação Local da Densidade de Spin (LSDA)

A Aproximação da Densidade de Spin Local (*Local Spin-Density Approximation*, LSDA) estende a LDA ao considerar a polarização de spin em sistemas sem simetria de spin. A densidade total  $\rho(\vec{r})$  é a soma das densidades de spin up ( $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ ) e spin down ( $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ ), e a energia é expressa por:

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{XC}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (3.35)$$

Para o caso polarizado tem-se  $\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \neq \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  [59].

#### - Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

A Aproximação do Gradiente Generalizado (*Generalized Gradient Approximation*, GGA) aprimora a LDA ao expressar o funcional de troca-correlação  $E_{XC}[\rho]$  em função da densidade eletrônica  $\rho$  e do seu gradiente  $\nabla\rho(\vec{r})$ , levando em conta a não homogeneidade da densidade. Assim, a energia de troca e correlação na GGA é aproximada por:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}; \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d\vec{r} \quad (3.36)$$

Na prática, este funcional pode ser dividido em duas partes:

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \quad (3.37)$$

sendo resultado da soma da energia de troca  $E_X^{GGA}$  e da energia de correlação  $E_C^{GGA}$ . O termo de troca-correlação pode ser escrito como:

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \int F(s_\sigma) \rho_\sigma^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.38)$$

Na equação (3.38), o argumento da função  $F(s_\sigma)$  é o gradiente de densidade reduzido para o spin  $\sigma$  dado por:

$$s_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma(\vec{r})|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}} \quad (3.39)$$

Assim, o conjunto dos funcionais obtidos pela equação (3.38) é denominado de GGA. E está condicionado a forma de  $F(s)$ , pois, interfere diretamente nas definições dos funcionais  $E_X[\rho]$  e  $E_C[\rho]$ .

As aproximações GGA, que incorporam informações do gradiente da densidade eletrônica, derivam de propriedades gerais do funcional de troca-correlação e do gás homogêneo. A variedade de formas de incluir o gradiente resulta em diversos funcionais GGA, como PW91 e PBE, amplamente usados em sólidos, além de dezenas de outros funcionais GGA desenvolvidos principalmente para moléculas isoladas [60].

A DFT permite calcular funções de onda e propriedades de sistemas multieletrônicos iterativamente, usando funcionais da densidade eletrônica para descrever a distribuição de carga molecular. As diversas aproximações para os termos de troca e correlação possuem características específicas, e a escolha entre elas depende do sistema e das propriedades de

interesse.

### - Mecanismos da DFT

Para resolver as equações de Kohn-Sham em sistemas moleculares ou cristalinos, os orbitais  $\Psi_i^{KS} = (\vec{r})$  são descritos por funções de base, utilizando o método da Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO), que se baseia em orbitais atômicos localizados.

De forma mais detalhada, as Equações de Kohn-Sham podem ser expressas como:

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \left[ \sum_j^N \int \frac{|\Psi_j^{KS}(\vec{r}_2)|^2}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right] \right\} \Psi_i^{KS} = \mathcal{E}_i \Psi_i^{KS} \quad (3.40)$$

O operador de Kohn-Sham para um elétron, denotado por  $\mathbf{f}^{KS}$ , é definido pelo termo entre colchetes. Assim, de forma concisa:

$$\mathbf{f}^{KS} \Psi_i^{KS} = \mathcal{E}_i \Psi_i^{KS}. \quad (3.41)$$

Na prática da DFT com a aproximação de Kohn-Sham, frequentemente se utiliza a LCAO, onde os orbitais de Kohn-Sham são expressos como uma combinação linear de orbitais atômicos centrados nos átomos do sistema. Para um sistema finito com L funções de base  $\{\eta_\mu\}$ , os orbitais de Kohn-Sham são expandidos linearmente como:

$$\Psi_i^{KS} = \sum_{\mu=1}^L c_{\mu i} \eta_\mu. \quad (3.42)$$

em que  $c_{\mu i}$  são o conjunto de coeficientes do Orbitais Moleculares. Substituindo a equação (3.42) na equação (3.41), tem-se:

$$\mathbf{f}^{KS}(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu(\vec{r}_1) = \mathcal{E}_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_\nu(\vec{r}_1) \quad (3.43)$$

Multiplicando a última expressão pela esquerda por uma função de base arbitrária  $\eta_\mu$  uma

nova simplificação é obtida:

$$\mathbf{f}^{KS}(\vec{r}_1) \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) = \mathcal{E}_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) \quad (3.44)$$

integrando sobre todo espaço obtém-se  $L$  equações:

$$\sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \mathbf{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \mathcal{E}_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.45)$$

em que  $i$  varia de 1 a  $L$ .

As integrais que estão do lado esquerdo da equação (3.45) formam os elementos da matriz de Kohn-Sham, isto é,  $\mathbf{F}^{KS}$ , cujo os elementos podem ser expressos como:

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \mathbf{f}^{KS}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.46)$$

Já as integrais do lado direito formam os elementos que definem a matriz de superposição  $\mathbf{S}$ , que é dada por:

$$S_{\mu\nu} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.47)$$

Ambas as matrizes possuem dimensão  $L \times L$ , o que permite reescrever a equação de Kohn-Sham como:

$$\sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} F_{\mu\nu}^{KS} = \mathcal{E}_i \sum_{\nu=1}^L c_{\nu i} S_{\mu\nu} \quad (3.48)$$

ou simplesmente:

$$\mathbf{F}^{KS} \mathbf{C} = \mathbf{S} \mathbf{C} \mathcal{E} \quad (3.49)$$

Explicitando os termos do operador, tem-se:

$$F_{\mu\nu}^{KS} = \int \eta_\mu(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) \right] \eta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.50)$$

em que os dois primeiros termos são a energia cinética do elétron e a interação elétron-núcleo, que são agrupados como:

$$h_{\mu\nu} = \int \eta_\mu(\vec{r}_1) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_A|} \right] \eta_\nu(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.51)$$

Para o terceiro termo, a densidade de carga  $\rho(\vec{r})$  é introduzida na expressão LCAO, resultando em:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^L |\Psi_i^{KS}(\vec{r})|^2 = \sum_i^N \sum_\mu^L \sum_\nu^L c_{\mu i} c_{\nu i} \eta_\mu(\vec{r}) \eta_\nu(\vec{r}) \quad (3.52)$$

onde os coeficientes que aparecem na equação (3.52) são usualmente incorporados nos elementos que definem a matriz densidade  $\mathbf{P}$ :

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^N c_{\mu i} c_{\nu i} \quad (3.53)$$

Aplicando as definições de matriz densidade, é possível escrever o termo de Coulomb na equação (3.50) como:

$$J_{\mu\nu} = \sum_\lambda^L \sum_\sigma^L P_{\lambda\sigma} \iint \eta_\mu(\vec{r}_1) \eta_\nu(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \eta_\lambda(\vec{r}_2) \eta_\sigma(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.54)$$

A equação (3.54) descreve a interação entre duas densidades eletrônicas em diferentes pontos do espaço, com uma integral similar à do Hartree-Fock. A principal distinção no

método de Kohn-Sham reside no termo de troca-correlação, que pode ser expresso como [58]:

$$V_{\mu\nu}^{XC} = \int \eta_{\mu}(\vec{r}_1) V_{XC}(\vec{r}_1) \eta_{\nu}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (3.55)$$

já o termo de troca de Hartree-Fock aparece como:

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\lambda}^L \sum_{\sigma}^L P_{\lambda\sigma} \iint \eta_{\mu}(\vec{r}_1) \eta_{\lambda}(\vec{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \eta_{\nu}(\vec{r}_2) \eta_{\sigma}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (3.56)$$

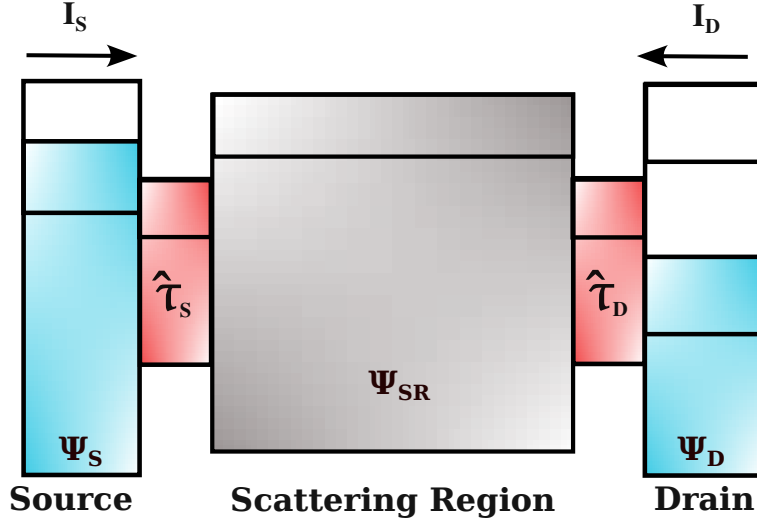
O conjunto de funções de base para expandir os orbitais atômicos da LCAO deve ser escolhido de tal forma que as propriedades de interesse sejam bem descritas, diminuindo o custo computacional e preservando as simetrias do sistema [4].

Calcular as dezenas de milhares de integrais necessárias quando se usam bases com muitas funções para construir as funções de onda monoelétrônicas é um grande desafio nos cálculos SCF. Esse problema pode ser atenuado com a escolha apropriada das funções de base. A base mínima, que emprega uma função de base para cada orbital da teoria de valência elementar (por exemplo, 1s para H-He, 1s, 2s e três 2p para Li-Ne, etc.), representa a abordagem mais simples.

A base mínima (SZ(single- $\zeta$ )) simplifica cálculos de sistemas grandes, fornecendo tendências qualitativas e boa descrição da banda de valência. A inclusão de funções de polarização (P) melhora a precisão, resultando em bases SZP (Single- $\zeta$  Polarized). Dobrar o número de funções na base mínima gera a base DZ (Double- $\zeta$ ), que com polarização se torna DZP (Double- $\zeta$  Polarized). Triplicar resulta em TZ (Triple- $\zeta$ ). A base SV (Split-Valence) usa uma função para orbitais do caroço e duas para os de valência.

### 3.3 Função de Green do Não-Equilíbrio (NEGF)

Nesta seção, será introduzido o formalismo da Função de Green de Não- Equilíbrio (NEGF do inglês Non-Equilibrium Green's Functions), uma metodologia essencial para compreender a condução eletrônica em sistemas moleculares e calcular propriedades de transporte em geral.



**Figura 3.1:** Representação esquemática de um dispositivo formado pelos eletrodos (*Source* e *Drain*) acoplados a região de espalhamento (*Scattering Region*). As intensidades ( $I_S$  e  $I_D$ ) e os sentidos das densidades de corrente são provenientes do eletrodo esquerdo *Source* e do eletrodo direito *Drain*, respectivamente. As funções de onda  $\Psi_S$ ,  $\Psi_{SR}$  e  $\Psi_D$  são, respectivamente, do eletrodo esquerdo *Source*, da região de espalhamento *ScatteringRegion* e do eletrodo direito *Drain*. Adaptado [57]

O método NEGF requer etapas para calcular a corrente, dividindo o sistema eletrônico em eletrodos (fonte e dreno) e região de espalhamento, como mostra a figura 3.1. As funções de não-equilíbrio correspondentes são  $\Psi_S$ ,  $\Psi_{SR}$  e  $\Psi_D$ .

Os eletrodos estão em equilíbrio local, mas globalmente não (devido a potenciais químicos distintos  $\mu_S = \mu_R$  e uma diferença de potencial aplicada,  $\mu_S - \mu_R = qV$ ). Assim, o eletrodo fonte (*Source*) injeta elétrons na região de espalhamento, enquanto o eletrodo dreno (*Drain*) os retira, gerando correntes externas ( $I_S$  e  $I_D$ )

A resolução da Equação de Schrödinger, considerando os subespaços dos eletrodos e da região de espalhamento [4], é facilitada pelo uso do cálculo matricial. Podemos representar a figura (3.1) de forma matricial.

$$\begin{bmatrix} \hat{\mathcal{H}}_S & \hat{\tau}_S^\dagger & 0 \\ \hat{\tau}_S & \hat{\mathcal{H}}_{SR} & \hat{\tau}_D \\ 0 & \hat{\tau}_D^\dagger & \hat{\mathcal{H}}_D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |\Psi_S\rangle \\ |\Psi_{SR}\rangle \\ |\Psi_D\rangle \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} |\Psi_S\rangle \\ |\Psi_{SR}\rangle \\ |\Psi_D\rangle \end{bmatrix} \quad (3.57)$$

As componentes da matriz são descritas como:

- $\hat{\mathcal{H}}_S$  e  $\hat{\mathcal{H}}_D$  representam os operadores Hamiltonianos dos eletrodos  $S$  e  $D$ .
- $\hat{\mathcal{H}}_{SR}$  representa o operador Hamiltoniano da região espalhadora.
- $\hat{\tau}_S$  e  $\hat{\tau}_D$  representam os operadores Hamiltonianos de acoplamento entre os eletrodos e a região de espalhamento.

Alternativamente, o problema pode ser resolvido usando a Função de Green, que descreve a resposta do sistema a uma perturbação  $\nu$  constante na Equação de Schrödinger. Essa resposta se manifesta como a aceleração de elétrons através de uma amostra entre reservatórios térmicos com diferentes potenciais químicos [57].

A Equação de Schrödinger para um sistema não-perturbado é  $\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ . A introdução da perturbação  $\nu$  leva o sistema ao não-equilíbrio, resultando na nova equação:

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + \nu|\Psi\rangle \quad (3.58)$$

Veja que  $\nu$  aplicado num sistema gera um novo estado  $|\nu\rangle$  que agora é perturbado,

$$\mathcal{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle + |\nu\rangle \quad (3.59)$$

Rearranjando o termo para:

$$|\Psi\rangle = -G(E)|\nu\rangle \quad (3.60)$$

em que  $G(E)$  é a Função de Green do sistema perturbado dada por:

$$G(E) = (EI - \hat{\mathcal{H}})^{-1} \quad (3.61)$$

A Função de Green do dispositivo calcula grande parte das propriedades de interesse do

sistema. Assim, a partir da equação (3.57) pode-se obter uma equação para  $|\Psi_D\rangle$ :

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{H}}_S|\Psi_D\rangle + \hat{\tau}_D^\dagger|\Psi_{SR}\rangle &= E|\Psi_D\rangle \\
(EI - \hat{\mathcal{H}}_D)|\Psi_D\rangle &= \hat{\tau}_D^\dagger|\Psi_{SR}\rangle \\
|\Psi_D\rangle &= (EI - \hat{\mathcal{H}}_D)^{-1}\hat{\tau}_D^\dagger|\Psi_{SR}\rangle \\
|\Psi_D\rangle &= g_D(E)\hat{\tau}_D^\dagger|\Psi_{SR}\rangle
\end{aligned} \tag{3.62}$$

em que  $g_D$  é a função de Green do eletrodo isolado  $(EI - \hat{\mathcal{H}}_D)g_D(E) = I$ .

De modo similar, pode-se determinar a equação para  $|\Psi_S\rangle$ :

$$|\Psi_S\rangle = g_F(E)\hat{\tau}_S^\dagger|\Psi_{SR}\rangle, \tag{3.63}$$

onde  $g_F(E)$  é a Função de Green do eletrodo  $S$  isolado. A equação (3.57) pode ser reescrita de modo a incluir a matriz das funções de Green do sistema, permitindo assim, calcular a função de Green da região de espalhamento.

$$\begin{bmatrix} EI - \hat{\mathcal{H}}_S & -\hat{\tau}_S^\dagger & 0 \\ -\hat{\tau}_S & EI - \hat{\mathcal{H}}_{SR} & -\hat{\tau}_D \\ 0 & -\hat{\tau}_D^\dagger & EI - \hat{\mathcal{H}}_D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{SS} & G_{SSR} & G_{SD} \\ G_{SRS} & G_{SRSR} & G_{SRD} \\ G_{DS} & G_{DSR} & G_{DD} \end{bmatrix} = E \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{bmatrix} \tag{3.64}$$

Multiplicando as matrizes dos operadores pela função de Green na equação (3.64), obtemos um conjunto de equações. Focando nas três equações da segunda coluna da matriz de Green, que tratam dos termos de acoplamento (contatos), temos:

$$(EI - \hat{\mathcal{H}}_S)G_{SSR} - \hat{\tau}_S G_{SRSR} = 0, \tag{3.65}$$

$$-\hat{\tau}_S^\dagger G_{SSR} + (EI - \hat{\mathcal{H}}_{SR})G_{SRSR} - \hat{\tau}_D^\dagger G_{DSR} = I, \tag{3.66}$$

$$(EI - \hat{\mathcal{H}}_D)G_{DSR} - \hat{\tau}_S G_{SRSR} = 0. \tag{3.67}$$

Agrupando as equações (3.66) e (3.67) para:

$$G_{SSR} = g_S \hat{\tau}_S G_{SRSR} G_{DSR} = g_D \hat{\tau}_D G_{SRSR} \quad (3.68)$$

Através das equações acima podemos ver que a Função de Green total nos contatos *Source* e *Drain* podem ser obtidas a partir da Função de Green da região espalhadora *Scattering Region*, caso a Função de Green do subespaço de cada contato e sua interação com a região central seja conhecida, ou seja, para calcular a expressão da Função de Green do dispositivo (*Scattering Region*), basta substituir as equações acima na equação (3.66), obtendo assim:

$$-\hat{\tau}_S^\dagger g_S \hat{\tau}_S G_{SRSR} + (EI - \mathcal{H}_{SR}) G_{SRSR} - \hat{\tau}_D^\dagger g_D \hat{\tau}_D G_{SRSR} = I \quad (3.69)$$

Onde ainda pode ser obtida uma equação para  $G_{SRSR}$ , dada por:

$$G_{SRSR} = (EI - \hat{\mathcal{H}}_{SR} - \hat{\tau}_S^\dagger g_S \hat{\tau}_S - \hat{\tau}_D^\dagger g_D \hat{\tau}_D)^{-1} \quad (3.70)$$

Isolando os termos da equação, e chamando  $\Sigma_S = -\hat{\tau}_S^\dagger g_S \hat{\tau}_S$  e  $\Sigma_D = -\hat{\tau}_D^\dagger g_D \hat{\tau}_D$  como auto-energias dos contatos, as mesmas podem ser interpretados como a interação com os eletrodos. Assim, a equação torna-se,

$$G_{SRSR} = (E - \hat{\mathcal{H}}_{SR} - \Sigma_S - \Sigma_D)^{-1} \quad (3.71)$$

Após obter o Hamiltoniano do sistema, a próxima etapa da metodologia é separar a região central dos contatos e obter a auto-energia  $\Sigma_{S,D}$  que caracteriza o efeito dos eletrodos na região central. Caso o fluxo de elétrons seja representado entre dois pontos dentro do canal o resultado é o efeito do condutor através da auto-energia  $\Sigma_{S,D}$ . A auto-energia pode ser entendida como uma modificação do Hamiltonano da região de espalhamento com o condutor, ou de forma genérica a energia é uma uma matriz  $\Gamma(E)$  definida com a hermitiana da Hamiltoniana [61].

$$\Gamma(E) = i[\Sigma(E) + \Sigma^\dagger(E)] \quad (3.72)$$

Este item provoca o alargamento do nível de energia e se esse nível estiver na ordem de

$1/K_B T$  do nível de Fermi do eletrodo há probabilidade do elétron tunelar [61]. A auto-energia é dado por:

$$\Sigma_{\mathcal{H}}(E) = \frac{1}{2}[\Sigma_{(\epsilon)} + \Sigma_{(\epsilon)}^\dagger] \quad (3.73)$$

Conceitualmente pode ser entendido como uma perturbação do Hamiltoniano  $\mathcal{H}_C$  que é definido como:

$$\mathcal{H}_C + \Sigma_{(\epsilon)} = [\mathcal{H} - \Sigma_{\mathcal{H}(\epsilon)}] - i\frac{\Gamma(E)}{2} \quad (3.74)$$

Usando esse formalismo é possível escrever a densidade de estados (*Density of States*, DOS), definida como a média do número de estados disponíveis com energia E, em termos da função de Green:

$$D(E) = \sum_{\alpha} \delta(E - \epsilon_{\alpha}) \quad (3.75)$$

onde a soma é realizada sobre todos os auto-valores de energia.

Outra propriedade importante é a função espectral, definida como,  $[A(E)] = 2\pi\delta(E[I]-[H])$ , por meio desta é possível definir a densidade de estados como o traço dessa matriz dividido por  $2\pi$ , dessa forma tem-se:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi} Tr[A(E)], \quad (3.76)$$

onde  $D(E)$  é uma matriz diagonal caso suas auto-funções sejam as auto-funções de  $[H]$ .

A densidade de estados pode ser escrita no formalismo de Função de Green e para isso é necessário representar a função  $\delta$  em Lorentziana no limite que o parâmetro  $\eta$  tende a zero, ou seja:

$$[A(E)]_{\alpha\alpha} = 2\pi\delta(E - \epsilon_{\alpha}) = \left[ \frac{2\eta}{(E - \epsilon_{\alpha})^2 + \eta^2} \right]_{\eta \rightarrow 0^+}$$

$$[A(E)]_{\alpha\alpha} = i \left[ \frac{1}{(E - \epsilon_{\alpha} + i0^+)} - \frac{1}{(E - \epsilon_{\alpha} - i0^+)} \right]_{\alpha\alpha} = i[G(E) - G^\dagger(E)]_{\alpha\alpha} \quad (3.77)$$

A função espectral escrita em termos da Função de Green trás a definição de Função de

Green Retardada  $G(E)$  e Avançada  $G^\dagger(E)$  e a matriz de alargamento se relaciona com a matriz da função espectral por:

$$\tau[A(E)]\tau^\dagger = i[\hat{\tau}G(E)\hat{\tau}^\dagger - \hat{\tau}G^\dagger(E)\hat{\tau}^\dagger] = [\Gamma], \quad (3.78)$$

considerando  $\hat{\tau}$  e  $\hat{\tau}^\dagger$  as matrizes genéricas de acoplamento.

Faz-se necessário definir a função de onda do canal, a qual é uma função resposta na região de espalhamento. Definindo o contato  $S$  isolado para uma energia específica, as auto-funções  $|\Psi_{S,n}\rangle$  serão refletidas na superfície do contato. Ao conectar o eletrodo  $S$  a região espalhadora e essa ao eletrodo  $D$  a onda incidente gera uma função de onda resposta  $|\Psi_R\rangle$  em todo o sistema que se espalha inclusive pelo contato  $S$ , assim, a função de onda total do sistema é escrita como  $|\Psi_{F,n}\rangle + |\Psi_R\rangle$ , e sua equação de estados é definida como:

$$\hat{\mathcal{H}}^*(|\Psi_{S,n}\rangle + |\Psi_R\rangle) = E(|\Psi_{S,n}\rangle + |\Psi_R\rangle) \quad (3.79)$$

O Hamiltoniano total do sistema é dado por:  $\hat{\mathcal{H}}^*$ . Analisando a equação (3.79) percebe-se que apenas os operadores Hamiltonianos da primeira coluna atuarão sobre a autofunção  $|\Psi_{F,n}\rangle$ , todavia, todos os operadores atuarão sobre a função de onda resposta  $|\Psi_R\rangle$ , uma vez que este existe em todo o sistema. Assim, a expressão para  $|\Psi_R\rangle$  pode ser escrita como:

$$|\Psi_R\rangle = G\hat{\tau}_S|\Psi_{S,n}\rangle \quad (3.80)$$

Onde  $G(E) = (EI - \hat{\mathcal{H}}^*)^{-1}$ . Na região de espalhamento só existe  $|\Psi_R\rangle$ , então a função de onda na região de espalhamento é:

$$|\Psi_{SR}\rangle = G_{SR}\hat{\tau}_S|\Psi_{S,n}\rangle \quad (3.81)$$

Após definir a a função de onda do canal e a função de onda dos eletrodos  $S$  e  $D$  isolados, é possível encontrar as funções de onda dos eletrodos acoplados ao sistema, ou seja, para determinar  $|\Psi_D\rangle$  é utilizada a (3.62) para o eletrodo isolado, assim:

$$\begin{aligned}
|\Psi_D\rangle &= g_D \hat{\tau}_D^\dagger |\Psi_{SR}\rangle \\
|\Psi_D\rangle &= g_D \hat{\tau}_D^\dagger G_{SRSR} \hat{\tau}_S |\Psi_{S,n}\rangle
\end{aligned} \tag{3.82}$$

Para descrever  $|\Psi_S\rangle$  conectado ao contato+canal, é considerada a equação (3.63), pois nela, já está contido o próprio  $|\Psi_{F,n}\rangle$ :

$$\begin{aligned}
|\Psi_S\rangle &= |\Psi_{S,n}\rangle - g_S \hat{\tau}_S^\dagger |\Psi_{SR}\rangle \\
|\Psi_S\rangle &= |\Psi_{S,n}\rangle - g_S \hat{\tau}_S^\dagger G_{SRSR} \hat{\tau}_S |\Psi_{S,n}\rangle \\
|\Psi_S\rangle &= (1 - g_S \hat{\tau}_S^\dagger G_{SRSR} \hat{\tau}_S) |\Psi_{S,n}\rangle
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Em sistemas fora do equilíbrio, é importante determinar as matrizes de densidade de carga e corrente [61].

### 3.3.1 Densidade de carga

No formalismo de Função de Green, a matriz densidade de carga é definida como:

$$\rho = \sum_{\alpha} f(\epsilon_{\alpha}, \mu) |\Psi_{\alpha}\rangle \langle \Psi_{\alpha}| \tag{3.84}$$

O somatório é estendido em todos os estados ( $\alpha$ ) do sistema com número de ocupação  $f(\epsilon_{\alpha}, \mu)$ , conhecidas como *funções de Fermi-Dirac*.

O cálculo da matriz em não equilíbrio exige considerar os potenciais químicos dos eletrodos fonte e dreno, resultando em duas funções de distribuição de Fermi-Dirac ( $f_S$  e  $f_D$ ) para descrever a probabilidade de ocupação de estados de energia.

$$f(\epsilon_{\alpha}, \mu_i) = \frac{1}{1 + e^{(\epsilon_{\alpha} - \mu_i)/k_B T}} \tag{3.85}$$

sendo  $i = S$  e  $D$ , respectivamente,  $k_B$  a constante de Boltzman e  $T$  a temperatura do reservatório  $i$ .

Desta maneira, a região espalhadora contribui para a densidade de carga proveniente dos eletrodos  $S$  e  $D$ . Assim, considerando que  $E$  é uma variável contínua (limite termodinâmico), a densidade de carga na região espalhadora (que contém os estados  $k$ ) é contribuição do eletrodo  $i$  é definido como [57].

$$\begin{aligned}
 \rho_C^i &= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE D(E) f(E, \mu_i) |\Psi_{SR}\rangle \langle \Psi_{SR}| \\
 &= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) \sum_k D(E) G_{SRSR} \hat{\tau}_i^\dagger |\Psi_{i,k}\rangle \langle \Psi_{i,k}| \hat{\tau}_i G_{SRSR}^\dagger \\
 &= \gamma \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{SR} \left( \hat{\tau}_i^\dagger \frac{a_i}{2\pi} \hat{\tau}_i \right) G_{SRSR}^\dagger
 \end{aligned} \tag{3.86}$$

onde  $a_i$  caracteriza a função espectral do eletrodo  $i$  isolado;  $\gamma$  é a degenerescência de Spin. A expressão entre parênteses da equação (3.86) pode ser simplificada, de maneira que, a densidade de carga seja dada como:

$$\rho_{SR}^i = \frac{\gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_i) G_{SRSR} \Gamma_i G_{SRSR}^\dagger. \tag{3.87}$$

Para obtermos a densidade total de carga, é necessário somar sobre os dois eletrodos e considerar a degenerescência de spin [57]:

$$\rho = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_i f(E, \mu_i) G_{SR} \Gamma_i G_{SR}^\dagger \tag{3.88}$$

### 3.3.2 Corrente elétrica

Para simplificar o estudo, a região de espalhamento é considerada estacionária (conservação da carga), facilitando a manipulação da equação da continuidade. Assim, para uma função de onda arbitrária formada por  $\Psi_S$ ,  $\Psi_D$  e  $\Psi_{SR}$ , a probabilidade de encontrar um elétron na região de espalhamento é dada por [57]:

$$\sum_k \langle \Psi | k \rangle \langle k | \psi \rangle \tag{3.89}$$

o somatório ocorre em todo o subespaço  $k$  da região de espalhamento.

$$\begin{aligned}
0 &= \sum_k \frac{\partial \langle \Psi | k \rangle \langle k | \Psi \rangle}{\partial t}, \\
0 &= \sum_k \left( \frac{\partial \langle \Psi | k \rangle}{\partial t} \langle k | \Psi \rangle + \langle \Psi | k \rangle \frac{\partial \langle k | \Psi \rangle}{\partial t} \right). \tag{3.90}
\end{aligned}$$

Usando a equação de Schrödinger dependente do tempo em conjunto com os operadores Hamiltonianos associados a região espalhadora, são obtidos  $I_S$  e  $I_D$ . Onde  $I_S$  é a densidade de corrente elétrica na região de espalhadora devido ao contato  $S$  e  $I_D$  é a densidade de corrente elétrica oriunda do eletrodo  $D$ . Assim, a equação para a corrente elétrica para uma energia específica é escrita como:

$$I_j = -\frac{ie}{\hbar} \left( \langle \Psi_j | \hat{\tau}_j | \Psi_{SR} \rangle - \langle \Psi_{SR} | \hat{\tau}_j^\dagger | \Psi_j \rangle \right) \tag{3.91}$$

É necessário expressar as componentes  $I_j$ , em função de  $|\Psi_{S,n}\rangle$ , em seguida os termos das matrizes  $G$  e  $\Gamma$ , para obter a equação final para a corrente do sistema. Com isso, a vínculo da corrente com a região de espalhamento devido ao eletrodo  $S$  e acoplada ao eletrodo  $D$  por  $\tau_D$  é dada por:

$$\begin{aligned}
I_D &= -\frac{ie}{\hbar} \left( \langle \Psi_D | \hat{\tau}_D | \Psi_{SR} \rangle - \langle \Psi_C | \hat{\tau}_D^\dagger | \Psi_D \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \left( \langle \Psi_{S,n} | \hat{\tau}_S G_{SRSR}^\dagger \hat{\tau}_D^\dagger g_D^\dagger \hat{\tau}_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger | \Psi_{S,n} \rangle - \langle \Psi_{S,n} | \hat{\tau}_S G_{SRSR}^\dagger \hat{\tau}_D^\dagger g_D \hat{\tau}_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger | \Psi_{S,n} \rangle \right) \\
&= -\frac{ie}{\hbar} \langle \Psi_{S,n} | \hat{\tau}_S G_{SRSR}^\dagger \hat{\tau}_D^\dagger (g_D^\dagger - g_D) \hat{\tau}_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger | \Psi_{S,n} \rangle \\
&= \frac{e}{\hbar} \langle \Psi_{S,n} | \hat{\tau}_S G_{SR}^\dagger \Gamma_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger | \Psi_{S,n} \rangle \tag{3.92}
\end{aligned}$$

A equação (3.92) é integrada sobre a energia e realizando o somatório em todos os estados  $n$ , levando em conta a degenerência de spin, considerando que os níveis são preenchidos pelo

reservatório do eletrodo  $S$ , ou seja, obedecem a função de distribuição de  $f_S$

$$\begin{aligned}
 I_D &= 2\frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_S) \sum_{m,n} D(E) \langle \Psi_{S,n} | \hat{\tau}_S | m \rangle \langle m | G_{SRSR}^\dagger \Gamma_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger | \Psi_{S,n} \rangle \\
 &= 2\frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_S) \sum_m \langle m | G_{SRSR}^\dagger \Gamma_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger \left( \sum_n D(E) | \Psi_{S,n} \rangle \langle \Psi_{S,n} | \right) \hat{\tau}_S | m \rangle \\
 &= 2\frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_S) \sum_m \langle m | G_{SRSR}^\dagger \Gamma_D G_{SRSR} \hat{\tau}_S^\dagger \frac{a_S}{2\pi} \hat{\tau}_S | m \rangle \\
 &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_S) \text{Tr} \left( G_{SRS}^\dagger \Gamma_D G_{SRSR} \Gamma_S \right)
 \end{aligned} \tag{3.93}$$

onde  $\Gamma_S = (\hat{\tau}_S^\dagger a_S \hat{\tau}_S)$  e  $a_S$  é a função espectral do eletrodo  $F$  isolado.

A  $I_S$  é obtida analogamente, porém o resultado distingue-se apenas pelo sinal.

$$I_S = -\frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE f(E, \mu_D) \text{Tr} \left( G_{SRSR}^\dagger \Gamma_D G_{SRSR} \Gamma_S \right) \tag{3.94}$$

A corrente total que percorre o sistema é dado pelo equação de Landauer-Büttiker. [62–65]

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE [f(E, \mu_S) - f(E, \mu_D)] \text{Tr} \left( G_{SR}^\dagger \Gamma_D G_{SR} \Gamma_S \right) \\
 I &= \frac{2e}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE [f(E, \mu_S) - f(E, \mu_D)] T(E)
 \end{aligned} \tag{3.95}$$

onde  $T(E)$  é a transmitância ou função de transmissão, definida como:

$$T(E, V_e) = \text{Tr} [\Gamma_L(E, V_e) G(E, V_e) \Gamma_R(E, V_e) G^\dagger(E, V_e)] \tag{3.96}$$

na equação (3.96),  $\Gamma_i^{S/D}$  representa a taxa de tunelamento (ou função alargamento, introduzindo a parte imaginária na energia) entre o  $i$ -ésimo nível molecular e os contatos. Os níveis  $\epsilon_i$  variam com a tensão de polarização. Com isso, a transmitância pode ser compreendida como uma permeabilidade da região espalhadora ao fluxo de elétrons com energia  $E$  provenientes dos eletrodos, sendo diretamente proporcional a condutância e inversamente proporcional a resistência do sistema [57].

O transporte eletrônico em Landauer-Büttiker se baseia na condução de cargas por espalhamento em sistemas nanoscópicos. A corrente na junção molecular é a integral da transmissão

através da molécula, ponderada pelas estatísticas de elétrons que transitam de níveis ocupados em um eletrodo para níveis desocupados no outro. Nesse formalismo, a condutância emerge do espalhamento elástico de partículas do eletrodo fonte ao dreno [40].

# Capítulo 4

## Resultados e conclusões

Para a análise das propriedades dos dispositivos moleculares estudados, foram realizadas duas etapas principais:

1. **Otimização geométrica e eletrônica:** utilizamos o programa SIESTA , empregando a metodologia baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) , com aproximação de gradiente generalizado (GGA), conforme o funcional PBE, e base de funções atômicas simples (SZP).
2. **Simulações eletrônicas de dispositivos moleculares:** também foram realizadas simulações com o SIESTA , combinado ao método Non-Equilibrium Green's Function (NEGF), para modelar o transporte eletrônico sob condições fora do equilíbrio.

### 4.1 Estabilidade das Nanofitas

#### 4.1.1 Energia de Coesão

A restrição da largura da nanofita pode induzir instabilidade estrutural, já que os átomos localizados nas bordas possuem maior grau de liberdade de movimento, especialmente em orientações específicas. Para avaliar a estabilidade das nanofitas, será calculada a energia de coesão  $E_{coh}$  utilizando a equação (4.1) [66]:

$$E_{coh} = \frac{E_{Tot} - n_C E_C - n_H E_H}{n_C + n_H} \quad (4.1)$$

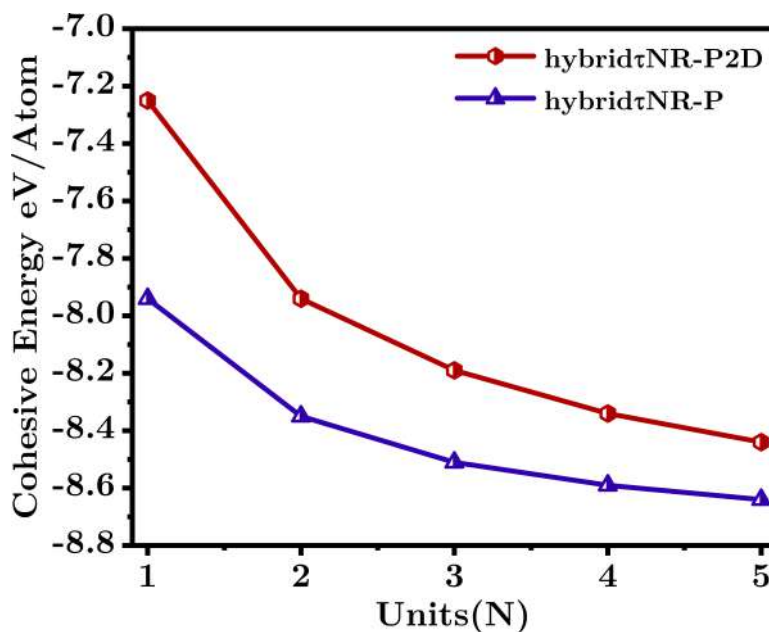


Figura 4.1: energia de coesão em função do aumento da largura

onde;

$E_{tot}$  é a energia total das células unitárias após o relaxamento (otimização);

$n_{C,H}$  é o número de átomos de carbono/hidrogênio na célula unitária da nanofita;

$E_{C,H}$  é a energia de cada átomo de carbono e hidrogênio isolado;

Na figura (4.1), são apresentados os resultados para as nanofitas investigadas. Os valores negativos de  $E_{coh}$  indicam estabilidade estrutural, sendo esta maior com o aumento da largura, devido à redução do valor absoluto da energia de coesão. Os resultados concordam com a literatura [67], mostrando que as nanofitas estudadas são mais estáveis que as nanofitas de tetragrafeno (T-Grafeno). As nanofitas hybridτNR-P apresentam maior estabilidade em relação às hybridτNR-P2D, com valores de  $E_{coh}$  próximos à  $-8.64$  eV

#### 4.1.2 Espectro de Infravermelho

O espectro infravermelho nos mostra a estabilidade de materiais propostos através dos picos relativos as ligações químicas. Na Figura 4.2, temos o espectro infravermelho das nanofitas estudadas. Em ambos os casos (A e B), os picos altos mostram as ligações químicas, carbono-carbono e carbono-hidrogênio, inferindo assim sua estabilidade.

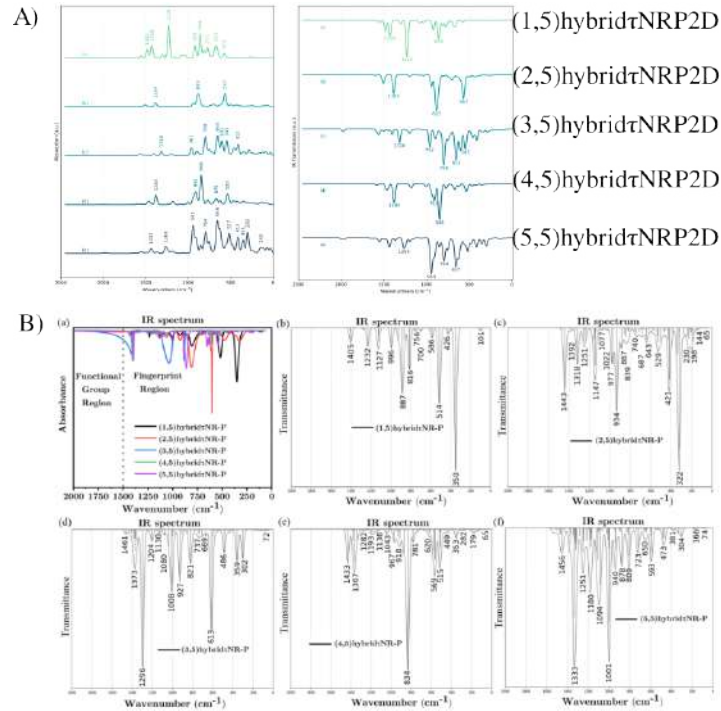


Figura 4.2: Absorvância e Transmissão em função do aumento da largura

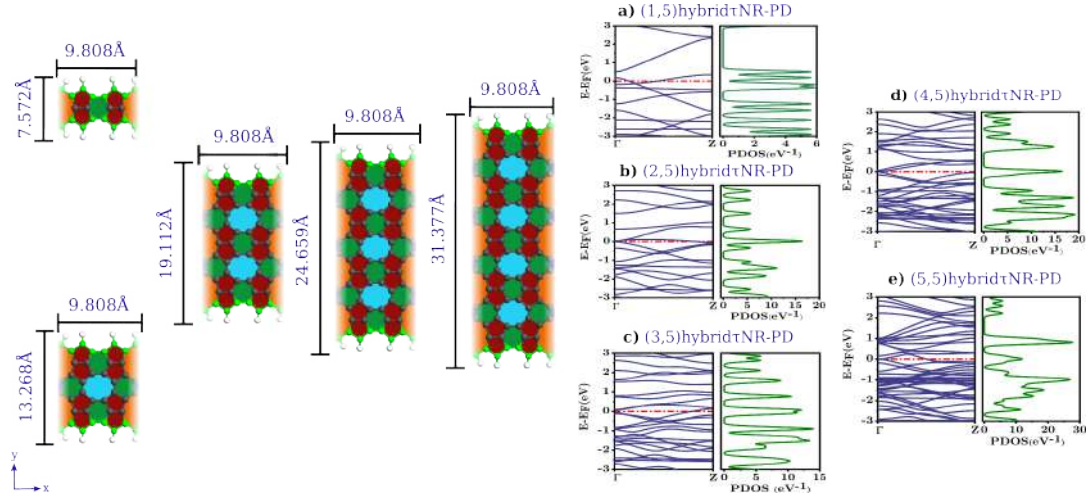
## 4.2 Estrutura de Bandas e densidade de estados

### 4.2.1 hybrid $\tau$ NR-P2D

A Figura 4.2 (a–e) apresenta, à esquerda, as células unitárias dos nanodispositivos e, à direita, suas estruturas correspondentes, juntamente com as estruturas de bandas (BS-Band Structure) e a densidade de estados (DOS-Density of States) para cinco larguras da nanofita hybrid $\tau$ NR-P2D . Observa-se que o aumento da largura resulta em maior densidade de bandas e, conseqüentemente, em um aumento da DOS.

A estrutura (1,5)hybrid $\tau$ NR-P2D não apresenta octógonos ou tetrágonos. Já nas estruturas (2,5)hybrid $\tau$  NR-P2D a (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D, o comportamento da estrutura de bandas (BS) e da densidade de estados (DOS) é influenciado pelo número de octógonos, que pode ser ímpar, estruturas 2 e 4 ou par estruturas 3 e 5. Estruturas com octógonos ímpares (2 e 4) exibem valores de DOS inferiores, em torno de  $10eV^{-1}$  em comparação com as estruturas de octógonos pares, em torno de  $15eV^{-1}$ .

Para todas as larguras analisadas, observa-se que pelo menos uma banda cruza o nível de Fermi ( $E - E_F = 0$  eV), indicando estados eletrônicos acessíveis. Esse comportamento é



**Figura 4.3:** à esquerda as células unitárias dos nanodispositivos (a-e) e à direita a BS e DOS.

confirmado pela DOS, que apresenta valores distintos de zero nessa região, evidenciando o caráter metálico das estruturas. Além disso, as bandas de condução e valência, localizadas em torno de 0.1 eV e  $-0.1$  eV, respectivamente, cruzam o nível de Fermi em todos os casos estudados.

Apenas na nanofita com a menor largura, as bandas de condução e valência cruzam o nível de Fermi. Nos demais casos, apenas uma das bandas cruza esse nível.

#### 4.2.2 hybrid $\tau$ NR-P

A Figura 4.3 (a–e) ilustra, à esquerda, as células unitárias dos nanodispositivos e, à direita, suas estruturas correspondentes, juntamente com as bandas eletrônicas (BS) e a densidade de estados (DOS) para cinco larguras da nanofita hybrid $\tau$  NR-P. Com o aumento da largura, observa-se maior densidade de bandas e um conseqüente aumento na DOS. A estrutura (1,5)hybrid $\tau$ NR-P não contém octógonos, enquanto que nas demais larguras sua presença é evidente.

A nanofita com largura de uma única célula unitária, composta por anéis de 4, 5, 6 e 10 átomos de carbono, apresenta uma estrutura de bandas (BS) pouco densa, resultando em baixos valores de densidade de estados (DOS), cerca de  $8eV^{-1}$ . Com o aumento da largura, a configuração atômica original não é preservada.

Em todas as larguras analisadas, as bandas de valência e condução cruzam o nível de Fermi

( $E - E_F = 0$  eV), indicando estados eletrônicos acessíveis, confirmados por valores não nulos na DOS, evidenciando o caráter metálico das estruturas. As bandas de condução e valência localizadas em torno de 0.5 eV e -0.5 eV, respectivamente, cruzam o nível de Fermi em todos os casos. Além disso, observa-se que o valor da DOS aumenta com a largura.

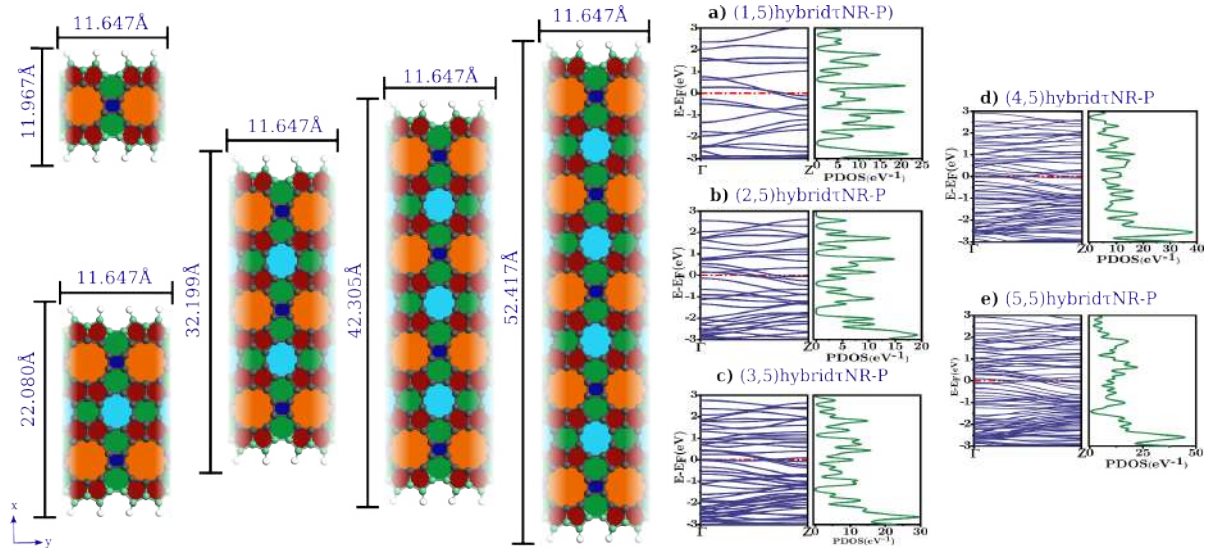


Figura 4.4: à esquerda as células unitárias dos nanodispositivos (a-e) e à direita a BS e DOS.

### 4.3 Transporte eletrônico

O comportamento de dispositivos eletrônicos pode ser caracterizado pela resposta à tensão aplicada, sendo a curva  $I - V$  essencial para compreender suas propriedades. Essa curva reflete as simetrias dos níveis de energia molecular que contribuem para a transmissão de portadores através do sistema.

A condutância diferencial fornece informações sobre a não linearidade da resposta do dispositivo a diferentes tensões, revelando pontos de ressonância e o fenômeno de resistência diferencial negativa (NDR - Negative Differential Resistance), que indica o alinhamento entre os níveis de energia do dispositivo e o potencial químico dos eletrodos.

A transferência de elétrons ocorre através da região de espalhamento, onde são analisadas as curvas de Transition Voltage Spectroscopy (TVS). Além disso, são estudadas as curvas de Fowler–Nordheim (FN) do dispositivo, obtidas por meio da plotagem de  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$  versus  $\frac{1}{V}$ , com variação da tensão de 0.0 V a 1.0 V, em passos de 0.1 V.

Os mecanismos de corrente coerente, nos quais os elétrons sofrem espalhamento elástico na região central, são classificados em dois regimes a partir da análise da curva de Fowler–Nordheim (FN). O primeiro corresponde ao tunelamento direto, que ocorre quando a tensão aplicada é inferior à barreira de potencial média encontrada pelos elétrons. O segundo regime se manifesta com uma dependência do tipo  $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) \propto \frac{1}{V}$ , observada quando a tensão aplicada supera a altura média dessa barreira.

As curvas Millikan–Lauritsen (ML) descrevem inicialmente o mesmo processo de transporte que as curvas Fowler–Nordheim (FN). Com o tempo, ambas se tornaram complementares na análise de dispositivos moleculares, pois juntas evidenciam regimes de tunelamento e a presença de resistência diferencial negativa (NDR) na região central de espalhamento.

Por fim, a transmitância é analisada para identificar os níveis de energia excitáveis sob uma determinada voltagem, os quais contribuem para o transporte eletrônico. Sua análise é essencial, pois a corrente elétrica é calculada por meio de uma integral que depende diretamente dessa grandeza.

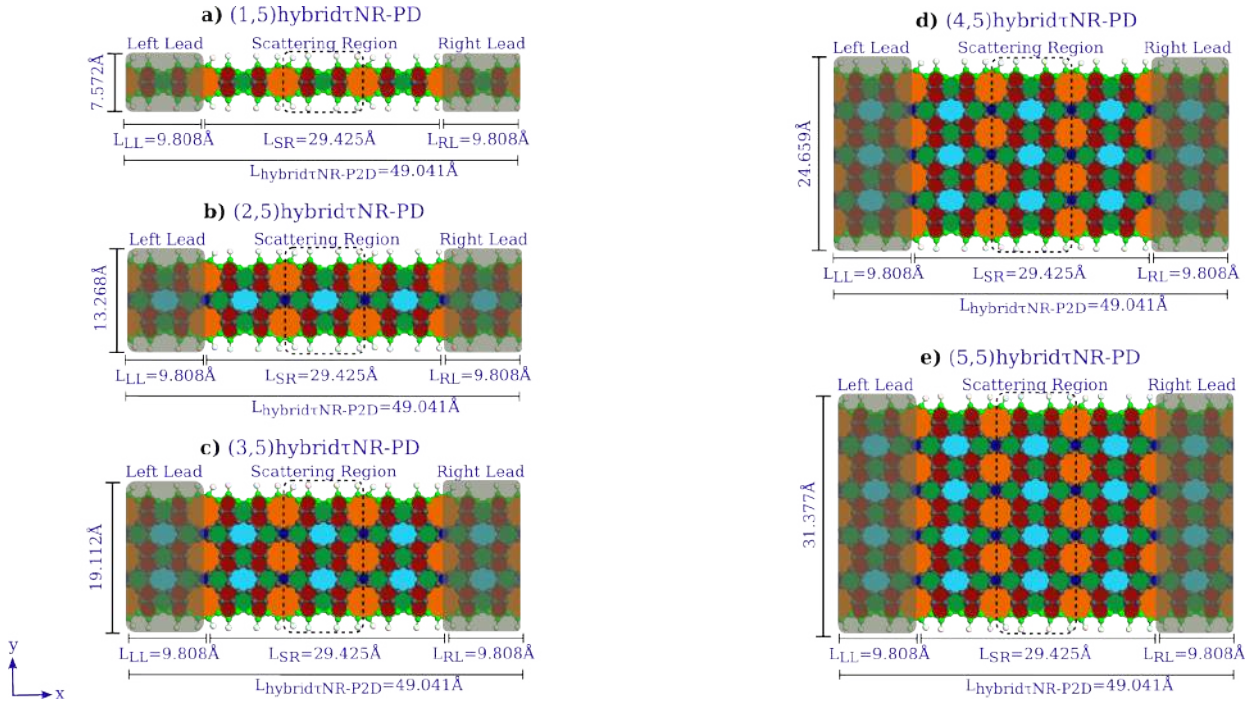
Devido à simetria das nanofitas, os cálculos foram realizados apenas para a polarização direta, uma vez que o comportamento na região negativa é equivalente.

### 4.3.1 hybrid $\tau$ NR-P2D

O nanodispositivo para transporte eletrônico foi modelado utilizando uma supercélula com dimensão  $10 \times 1 \times 1$  para as nanofitas do tipo hybrid $\tau$ NR-P2D. Os eletrodos esquerdo e direito são compostos por uma unidade da célula unitária cada, enquanto a região central contém três unidades dessa estrutura.

Diferentes estruturas moleculares apresentam níveis de energia distintos que influenciam no transporte eletrônico. Os nanodispositivos foram submetidos a uma diferença de potencial entre os eletrodos, onde o eletrodo fonte (source) injeta elétrons na região espalhadora (scattering region) e o dreno (drain) coleta esses portadores. Além da corrente elétrica, foi calculada a condutância diferencial. A tensão foi variada de 0.0 V a 1.0 V, em passos de 0.1 V. A partir da análise do transporte eletrônico, obtivemos as curvas  $I - V$ ,  $dI/dV$  e os espectros de transmitância em 2D e 3D.

A estrutura (1,5)hybrid $\tau$ NR-P2D não contém octógonos ou tetrágonos. Já nas estruturas

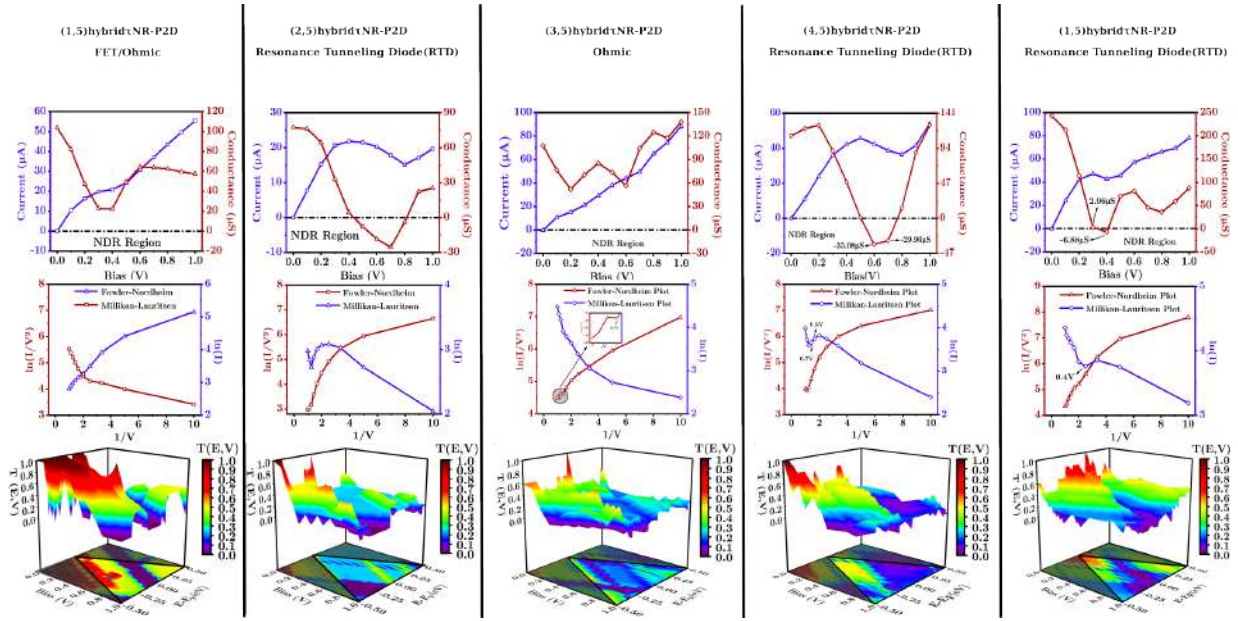


**Figura 4.5:** Dispositivos eletrônicos baseados em Net  $\tau$  foram estudados considerando cinco diferentes larguras.

de (2,5)hybrid $\tau$ NR-P2D a (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D , o comportamento da curva  $I - V$  é determinado pela presença de octógonos ímpares (3 e 9) ou pares (6 e 12). Dispositivos com octógonos ímpares - (2,5)hybrid $\tau$ NR-P2D (3 octógonos) e (4,5)hybrid $\tau$  NR-P2D (5 octógonos) - apresentam comportamento distinto em relação aos que possuem octógonos pares - (3,5)hybrid $\tau$  NR-P2D (6 octógonos) e (5,5)hybrid $\tau$  NR-P2D (12 octógonos).

O dispositivo (1,5)hybrid $\tau$ NR-P2D exibe comportamento dual: atua como um transistor de efeito de campo (FET) entre 0.0 V e 0.4 V, e apresenta resposta ôhmica (linear) para tensões superiores. A curva  $dI/dV$  revela uma redução na condutância, associada à diminuição da transmitância - com estados altamente transmissores próximos a 0.0V e menor transmissão sob maior corrente. Acima de 0.8V , ocorre novo aumento da corrente, atribuído à contribuição de estados adicionais de transmissão.

As curvas TVS não apresentam pontos de inflexão, indicando ausência de resistência diferencial negativa (NDR) em alguns dispositivos. As nanofitas (2,5)hybrid $\tau$ NR-P2D , (4,5)hybrid $\tau$ NR-P2D e (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D exibem comportamento típico de diodo túnel ressonante (RTD) com NDR, confirmado pelas curvas TVS. Esses sistemas revelam estados de energia fora do



**Figura 4.6:** resultados de corrente, condutância, curvas TVS e transmitância 2D e 3D

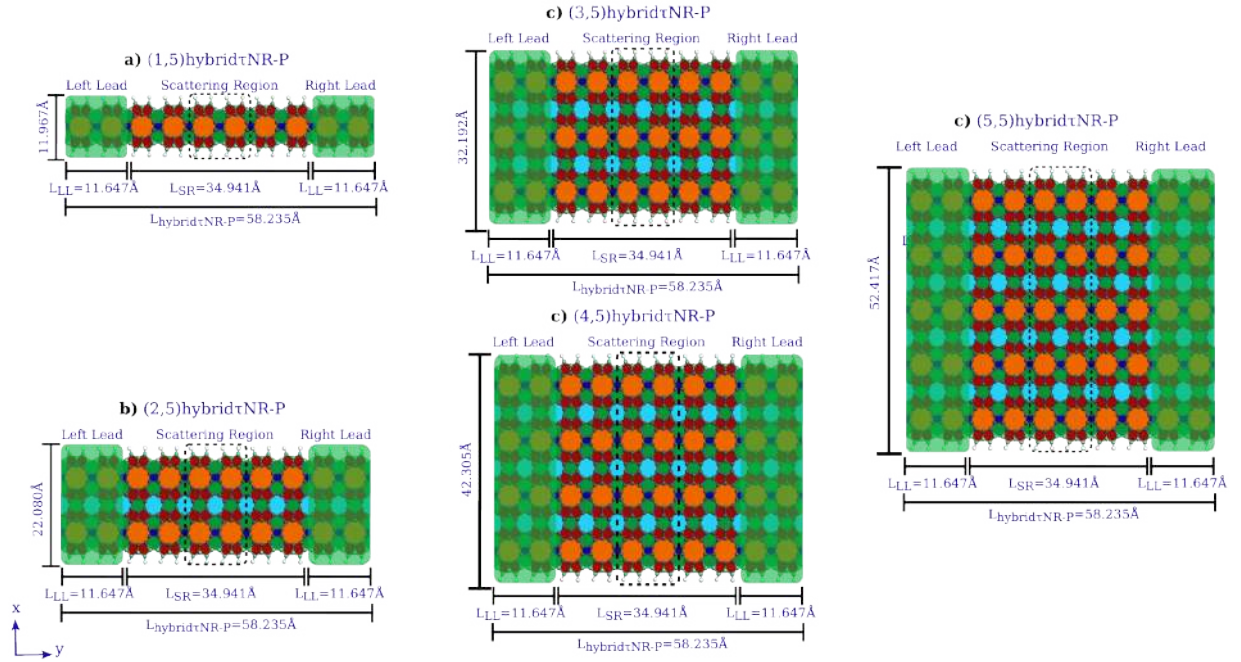
nível de Fermi, evidenciando caráter metálico, mas com redução na condutância devido à baixa transmissão. Já a nanofita (3,5)hybrid $\tau$ NR-P2D apresenta comportamento próximo ao ôhmico, com flutuações na condutância e picos significativos de transmissão.

### 4.3.2 hybrid $\tau$ NR-P

O nanodispositivo para transporte eletrônico foi modelado utilizando uma supercélula com dimensão  $15 \times 1 \times 1$  para as nanofitas do tipo hybrid $\tau$ NR-P. Cada eletrodo (esquerdo e direito) é composto por duas unidades da célula unitária, enquanto a região central contém seis unidades dessa estrutura.

A estrutura (1,5)hybrid $\tau$ NR-P não contém octógonos. Já as estruturas (2,5)hybrid $\tau$ NR-P e (4,5)hybrid $\tau$ NR-P apresentam número ímpar de octógonos, o que tende a promover saturação da corrente. Esse comportamento não é observado nos dispositivos (3,5)hybrid $\tau$ NR-P e (5,5)hybrid $\tau$ NR-P.

Essa característica revela uma dependência do comportamento eletrônico em relação ao número de octógonos na estrutura. Nas configurações de (2,5)hybrid $\tau$ NR-P a (5,5)hybrid $\tau$ NR-P, o formato da curva  $I - V$  é determinado pela presença de octógonos ímpares (1 e 3) ou pares (2 e 4). Dispositivos com octógonos ímpares - como (2,5)hybrid $\tau$ NR-P e (4,5)hybrid $\tau$ NR-P -



**Figura 4.7:** dispositivos eletrônicos baseados na estrutura de Net  $\tau$  com cinco larguras

apresentam comportamento distinto em comparação aos que possuem octógonos pares - como (2,4)hybrid $\tau$ NR-P2D e (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D.

Diferentes estruturas moleculares apresentam níveis de energia distintos que influenciam no transporte eletrônico. Os nanodispositivos foram submetidos a uma diferença de potencial entre os eletrodos, com o eletrodo fonte (source) injetando elétrons na região espalhadora (scattering region) e o dreno (drain) coletando-os.

Além da corrente elétrica, calculamos a curva de condutância diferencial ( $dI/dV$ ). A tensão foi variada de 0.0 V a 1.0 V, em incrementos de 0.1 V. A partir da análise do transporte eletrônico, foram obtidas as curvas  $I - V$ ,  $dI/dV$  e os espectros de transmitância em 2D e 3D.

As nanofitas exibem comportamento tipo FET, com duas janelas de operação distintas. O dispositivo (1,5)hybrid $\tau$ NR-P apresenta, na curva  $dI/dV$ , uma leve redução na condutância entre 0.0 V e 0.2 V, indicativa de resistência diferencial negativa (NDR), confirmada pelas curvas TVS. A análise da transmitância nessa faixa revela estados com menor transmissão, explicando a queda na corrente. Os dispositivos (2,5)hybrid $\tau$ NR-P e (4,5)hybrid $\tau$ NR-P também mostram NDR, associada à diminuição da transmissão eletrônica.

Os anéis com oito átomos de carbono transferem carga, por isso há uma dependência do número de octógonos na estrutura e a mudança no comportamento das nanofitas [42]

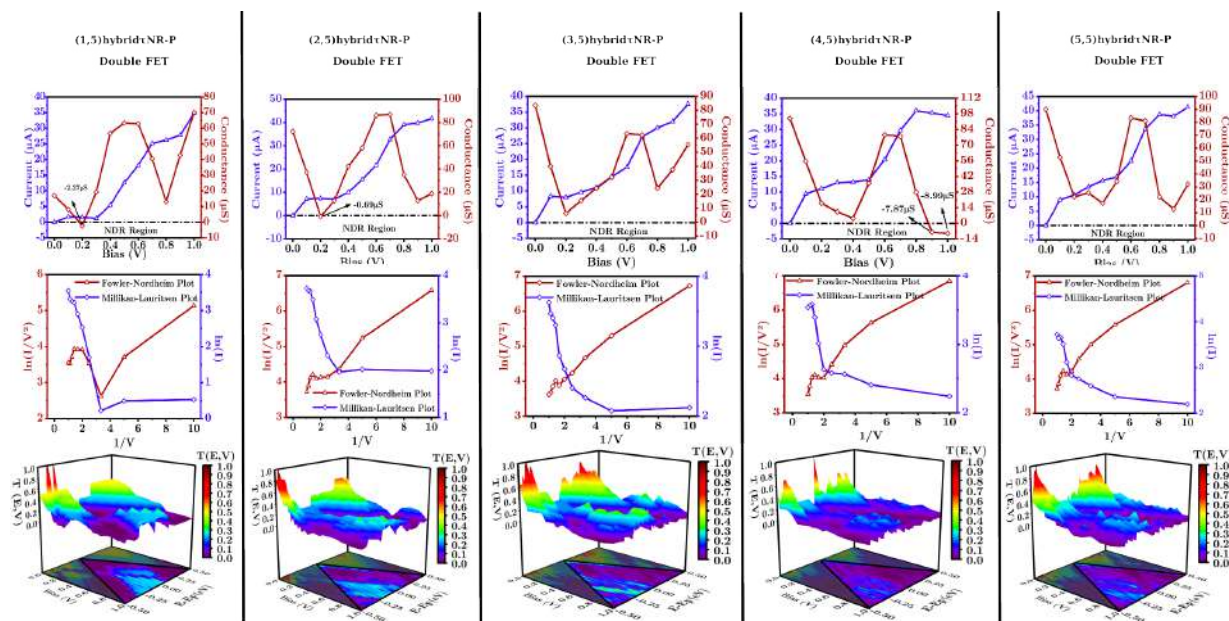


Figura 4.8: resultados de corrente, condutância, curvas TVS e transmitância 2D e 3D

## 4.4 HOMO-LUMO e MPSH

HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) são conceitos fundamentais em química quântica, especialmente na Teoria dos Orbitais Moleculares (MO). Esses orbitais delimitam a fronteira energética entre os estados ocupados e não ocupados de elétrons em uma molécula, sendo determinantes para sua reatividade química.

O MPSH (Molecular Projected Self-Consistent Hamiltonian) é um método computacional aplicado na química quântica e na física de materiais para descrever propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas moleculares e sólidos. Baseia-se em cálculos de autoconsistência eletrônica, similares aos utilizados em métodos como Hartree-Fock ou DFT, mas com uma abordagem projetada especificamente para sistemas moleculares.

### 4.4.1 hybrid $\tau$ NR-P2D

A distribuição espacial e energia dos FMOs (HOMO e LUMO) confirmam o comportamento metálico  $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  para cinco estruturas em 0,0 V; (a-e) e (f-j) MPSH (HOMO e LUMO) e energia em 0,0 V para cinco dispositivos mostram a influência dos eletrodos esquerdo/direito (LL e RL, representados por dois retângulos verdes) sobre a molécula central (região colorida). (a e f) (1,5)hybrid $\tau$ NR-P2D, (b e g) (2,5)hybrid $\tau$ NR-P2D,

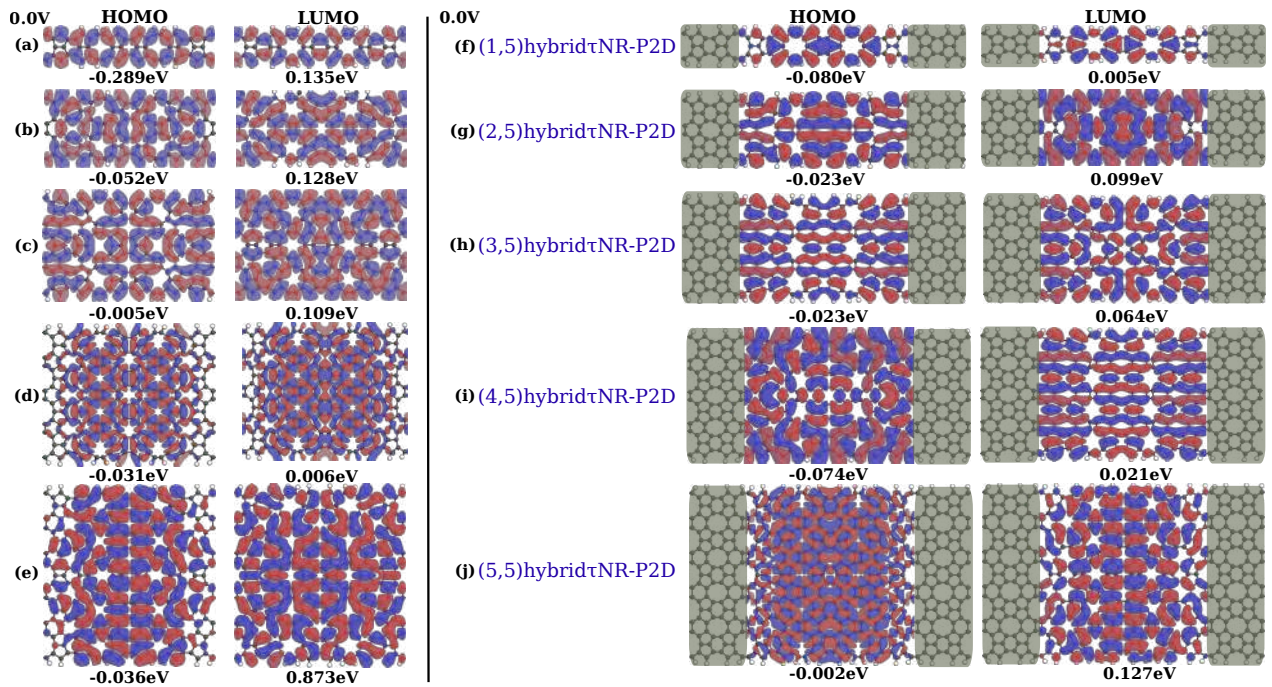


Figura 4.9: HOMO e LUMO das cinco nanofitas propostas

(c e h) (3,5)hybrid $\tau$ NR-P2D, (d e i) (4,5)hybrid $\tau$ NR-P2D e (e e j) (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D. O isosuperfície utilizado é igual a 0,015.

Podemos inferir que os estados são delocalizados por toda a estrutura e permanecem ao adicionarmos os eletrodos, onde vemos uma redução no GAP.

Analisamos também o MPSH na estrutura para observarmos os efeitos da largura. Percebemos que com o aumento da largura há uma tendência de estados localizados na região central da nanofita

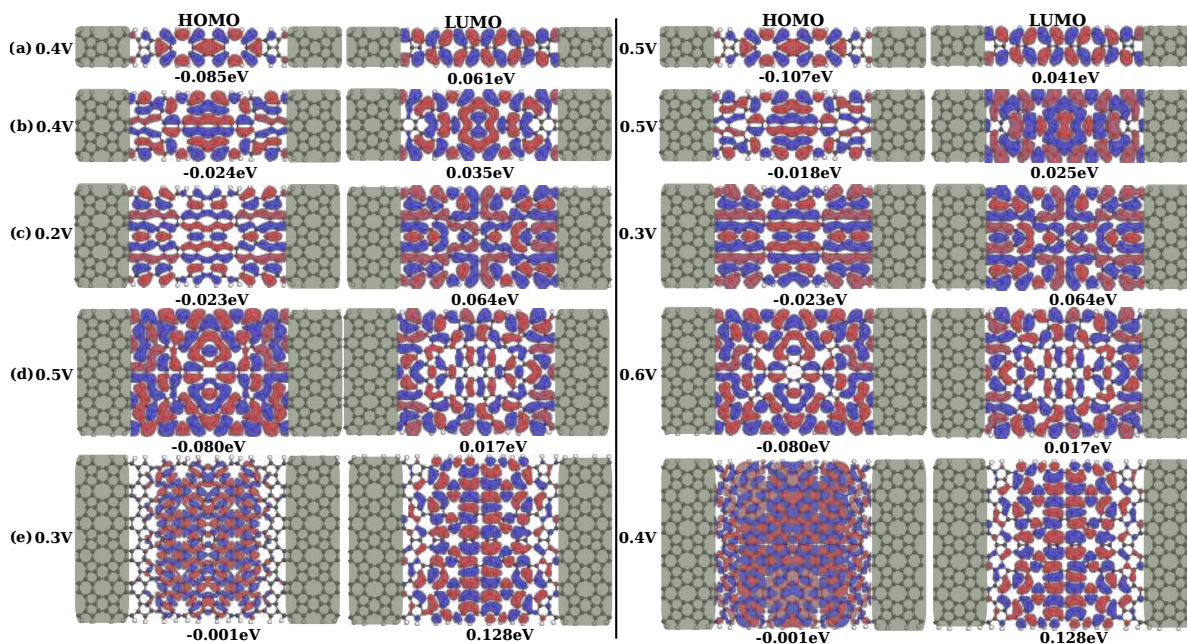


Figura 4.10: MPSH das cinco nanofitas propostas

#### 4.4.2 hybrid $\tau$ NR-P

A distribuição espacial e energia dos FMOs (HOMO e LUMO) confirmam o comportamento metálico  $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  para cinco estruturas em 0,0 V; (a-e) e (f-j) MPSH (HOMO e LUMO) e energia em 0,0 V para cinco dispositivos mostram a influência dos eletrodos esquerdo/direito (LL e RL, representados por dois retângulos verdes) sobre a molécula central (região colorida). (a e f) (1,5)hybrid $\tau$ NR-P, (b e g) (2,5)hybrid $\tau$ NR-P, (c e h) (3,5)hybrid $\tau$ NR-P, (d e i) (4,5)hybrid $\tau$ NR-P e (e-j) (5,5)hybrid $\tau$ NR-P. O isosuperfície utilizado é igual a 0.015.

Na estrutura (1,5)hybrid $\tau$ NR-P, podemos inferir que os estados são delocalizados por toda a estrutura e permanecem ao adicionarmos os eletrodos, onde vemos uma redução no GAP. Porém, ao aumentarmos a largura das nanofitas, observamos a tendência à estados localizados, como podemos observar.

Os dispositivos (2,5)hybrid $\tau$ NR-P e (3,5)hybrid $\tau$ NR-P apresentam tendência a estados localizados no centro e nas bordas do dispositivo.

O dispositivo (4,5)hybrid $\tau$ NR-P apresenta estados localizados no centro e nas bordas, porém ao adicionar os eletrodos, os estados HOMO são delocalizados, porém, no LUMO, os estados são localizados apenas próximo ao eletrodo esquerdo.

O dispositivos (5,5)hybrid $\tau$ NR-P apresenta estados localizados na borda, no HOMO e

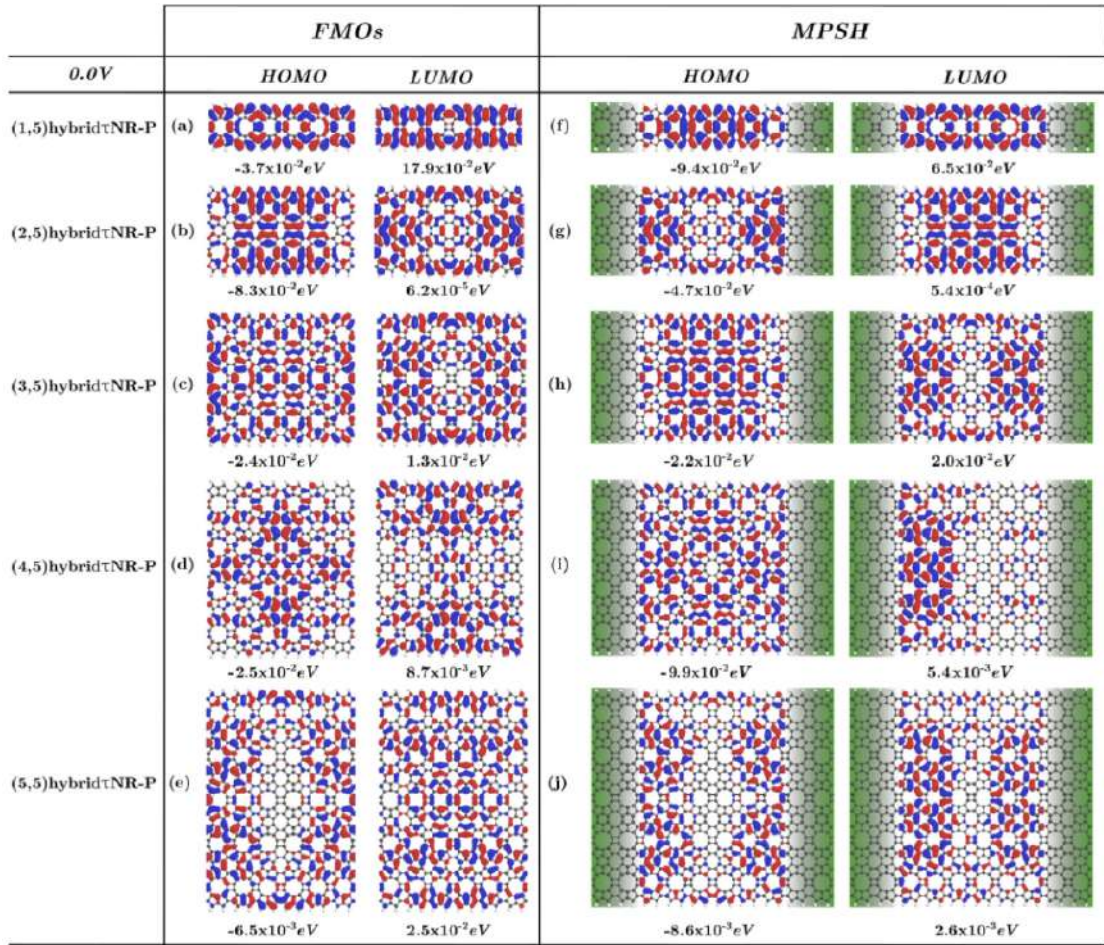


Figura 4.11: HOMO e LUMO das cinco nanofitas propostas

delocalizadas no LUMO, porém, ao adicionarmos os eletrodos, observamos estados localizados próximo aos eletrodos e uma região sem estados no centro da estrutura.

Analisamos também o MPSH na estrutura para observarmos os efeitos da largura. Percebemos que com o aumento da largura há uma tendência de estados localizados nas bordas da nanofita, caracterizando uma transição metal-isolante topológico [38].

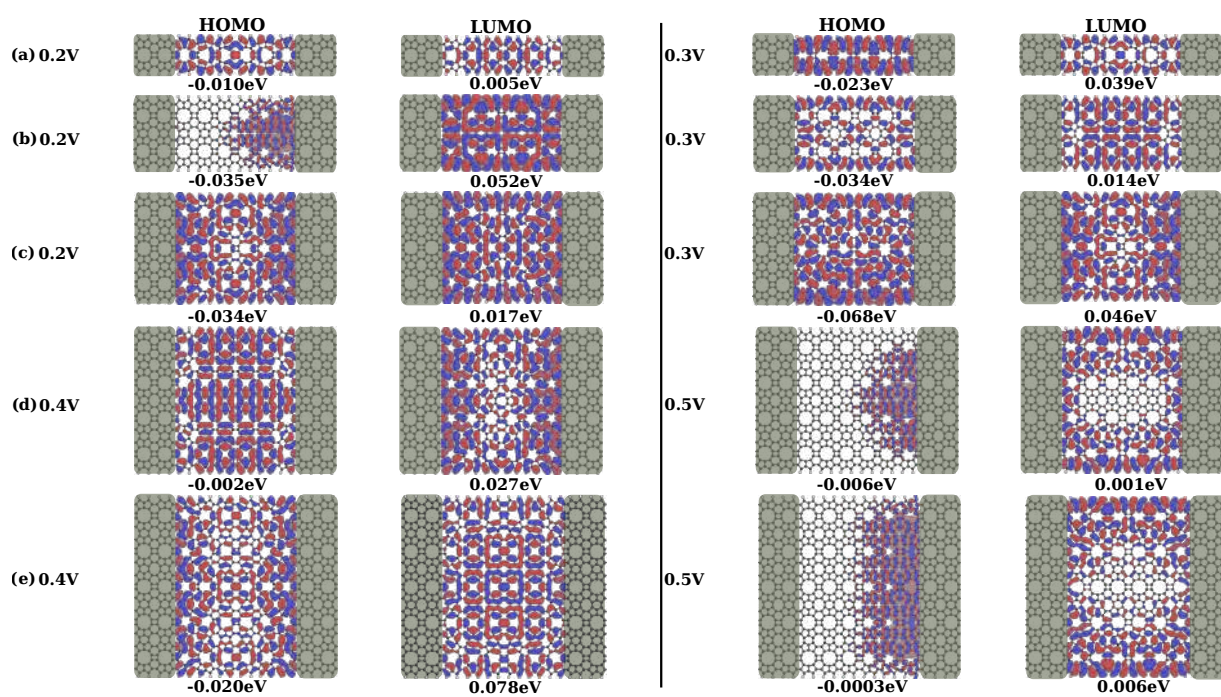


Figura 4.12: MPSH das cinco nanofitas propostas

## Capítulo 5

# Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, realizamos uma investigação teórica das propriedades eletrônicas e de transporte de duas nanofitas do alótropo Net  $\tau$ , composto por anéis de 4, 5, 6, 8 e 10 átomos de carbono. Foram estudados cortes nas direções  $x$  (hybrid $\tau$ NR-P2D) e  $y$  (hybrid $\tau$ NR-P), analisando os efeitos das bordas e da largura - variada de uma a cinco unidades. Observamos o comportamento da densidade de estados (DOS) e da estrutura de bandas (BS) em função da largura.

Nosso estudo indica que as nanofitas são energeticamente estáveis, comprovado pelos valores negativos da energia de coesão e pelo espectro infravermelho. A presença de anéis de cinco átomos de carbono nas bordas hidrogenadas contribui significativamente para a estabilidade, evidenciando que o dispositivo hybrid $\tau$ NR-P é mais estável do que o hybrid $\tau$ NR-P2D.

Em relação aos nanodispositivos baseados em hybrid $\tau$ NR-P2D e hybrid $\tau$ NR-P, verificamos que o dispositivo (1,5)hybrid $\tau$ NR-P2D apresenta comportamento tipo FET entre 0.0 V e 0.4 V, e resposta ôhmica para tensões acima de 0.4V, as nanofitas (2,5)hybrid $\tau$ NR-P2D, (4,5)hybrid $\tau$ NR-P2D e (5,5)hybrid $\tau$ NR-P2D exibem características de diodo túnel ressonante (RTD), enquanto o dispositivo (3,5)hybrid $\tau$ NR-P2D mostra comportamento quase linear. Os orbitais moleculares comprovam o comportamento metálico das nanofitas, onde encontramos estados delocalizados.

Os dispositivos hybrid $\tau$ NR-P exibem comportamento tipo FET com duas janelas de operação para todas as larguras estudadas. Essas estruturas mostram-se promissoras para aplicações em nanoeletrônica, apresentando características análogas às de dispositivos convencionais,

como FET, RTD e diodos, destacando seu potencial para substituir o silício em escalas reduzidas. Os orbitais moleculares comprovam o comportamento metálico e algumas regiões de queda na corrente das nanofitas, onde encontramos estados delocalizados, que exibem estados localizados.

A estrutura estudada apresenta diversas regiões de corte, como ilustrado na Figura 5.1, possibilitando a proposição de novos dispositivos com características e funcionalidades distintas. Além disso, abre-se perspectiva para o desenvolvimento de dispositivos híbridos combinando essa estrutura com outros alótropos do carbono. Adicionalmente, é factível a simulação de nanoantenas aplicáveis em comunicações na faixa de terahertz.

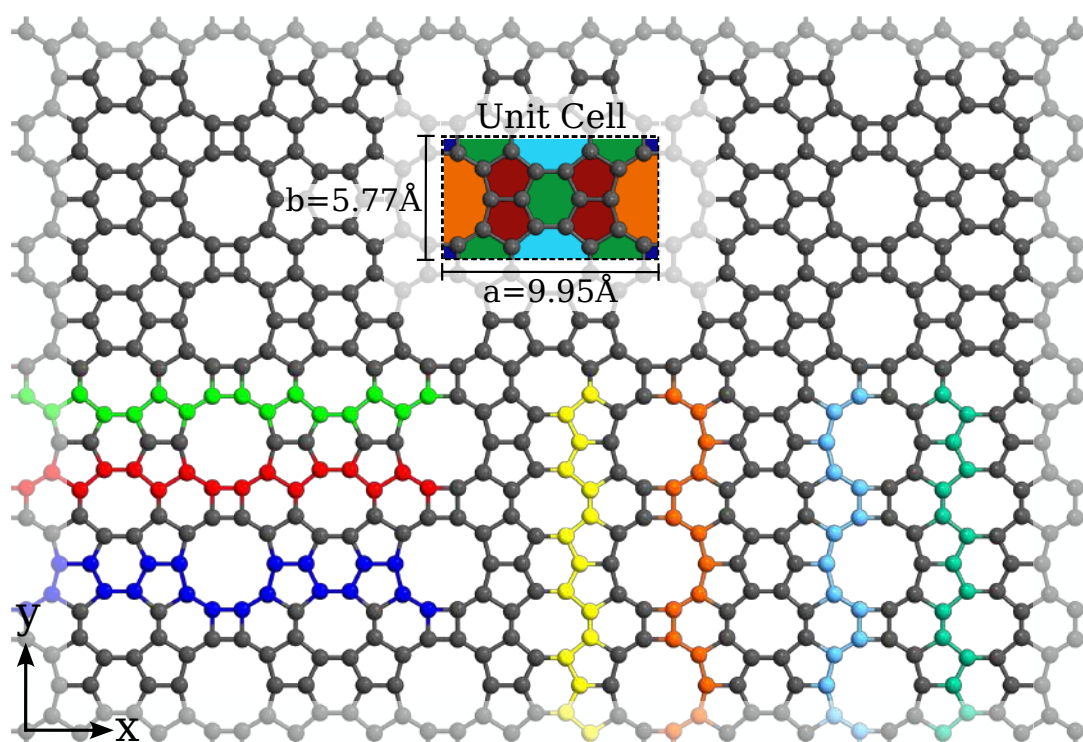
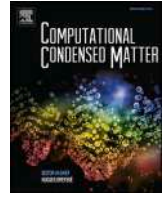


Figura 5.1: sete direções de corte para obtermos novas nanofitas de Net  $\tau$

Apêndice A

**Trabalho Publicado**



# Systematic investigation of a metallic quadrilateral nanoribbon graphene allotrope for application in nanoelectronics

J.M. Duarte<sup>a</sup>, J.C.S. Santos<sup>a</sup>, D.F.S. Ferreira<sup>b</sup>, M.V.S. Paula<sup>c</sup>, E.A.V. Mota<sup>d</sup>, C.A.B. Silva Jr.<sup>e,\*</sup>, J. Del Nero<sup>f</sup>

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação Em Engenharia Elétrica, UFPA, 66075-110, Belém, Brazil

<sup>b</sup> Departamento de Engenharia Elétrica, UFSC, 88040-900, Brazil

<sup>c</sup> Faculdade de Engenharia de Materiais, UFPA, Ananindeua, 67130-660, Brazil

<sup>d</sup> Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia, UFPA, Abaetetuba, 68440-000, Brazil

<sup>e</sup> Faculdade de Física, UFPA, 67130-660, Ananindeua, Brazil

<sup>f</sup> Faculdade de Física, UFPA, 66075-110, Belém, Brazil

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Net- $\tau$   
(W,N)hybridNR-P  
DFT/NEGF  
Metallic  
FET

## ABSTRACT

Planar Net- $\tau$  structure is a synthesizable graphene (G) allotrope composed of 4-5-6-8-10- Carbon rings. It's energetically metastable, dynamically stable, metallic and has several applications. Here, we investigated systematically a hybrid (zigzag and armchair) Net- $\tau$  NanoRibbon quadrilateral (4-) rotated 90° from Net- $\tau$  structure with hydrogenated edge into pentagon-rings (P) under width ( $W = 1$  to 5) effect and forward bias ( $0.0V \leq V_e \leq 1.0V$ ) called (W,N)hybridNR-P via Density Functional Theory/Non-Equilibrium Green's Functions (DFT/NEGF), where  $N=5$ . Our results show that this material preserves metallic behavior when  $W$  is increased. (5,5)hybridNR-P has smaller gap ( $E_{gap}$ ), cohesive ( $E_{coh}$ ) and total ( $E_{total}$ ) energy so it's more conductor, energetically and structurally stable than (1,5)hybridNR-P. But, (5,5)hybridNR-P is less energetically stable than Net- $\tau$ . The devices are symmetric and exhibit Field Effect Transistor (FET) behavior with two operational windows and negative differential resistance (NDR) effect. The inflection points for transition voltage spectroscopy (TVS) correspond to resonance and NDR. These points are confirmed by analyze FMOs and MPSH under bias voltage ( $V_e$ ). The transmittance present higher peaks at highest occupied (HOMO) and lowest unoccupied (LUMO) molecular orbitals for (3,5)hybridNR-P. In summary, our work provides a new way to design molecular devices by introducing a hydrogenated high-order Carbon ring.

## 1. Introduction

Carbon (C) has fascinated scientists in the field of material science and engineering (MSE – it combines engineering, physics and chemistry principles to solve real-world problems associated with nanotechnology, biotechnology, etc.) with versatile physical properties, partly due to its rich electronic hybridization configuration capacity, giving rise to a wide range of allotropes from three-dimensional (3D) graphite to zero-dimensional (0D) fullerene (C<sub>60</sub>). Among these systems, two-dimensional (2D) materials have shown a great deal of commitment in the field of electronics and energy related applications. As a historical note, the search for 'next-generation 2D allotropes' elicited with the discovery of graphitic sheets of thicknesses down to a few atomic layers (including single-layer graphene), to fabricate devices from them (to

replace silicon as the basic ingredient for future nanoelectronics), and to study their electronic properties, in 2004. Two decades have passed since the production of G, one of the main crystalline forms of C, which opened up great possibilities for research on various 2D C allotropes or materials in theory calculations and experimental measurements for practical application [1–3].

So, C hybridizations (sp, sp<sup>2</sup>, sp<sup>3</sup> and mixed) makes it a versatile chemical element that generate a diversity of 2D allotropes with extraordinary physical, chemical, electronics and structural properties which can be applied in nanoelectronic or molecular electronic, such as electronic devices. We highlight G and its thirteen allotropes [4–12], where G and eleven allotropes have sp<sup>2</sup> hybridization and metallic behavior, while Psi-G has 12sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> hybridization [5] and Me-G has sp<sup>2</sup>-sp<sup>3</sup> hybridization [6], where they have semiconductor behavior. The

\* Corresponding author.

E-mail address: [cabsjr@ufpa.br](mailto:cabsjr@ufpa.br) (C.A.B. Silva).

<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2025.e01007>

Received 8 November 2024; Received in revised form 11 January 2025; Accepted 20 January 2025

Available online 23 January 2025

2352-2143/© 2025 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

**Table 1**  
Properties of thirteen *G* allotropes, where *c* is the thickness.

G allotropes	Unit cell/Number of C atoms ( $n_C$ )	Periodic Lattice	Lattice Constant	Hybridization	Electronic Characteristic
<i>G</i>	2 C	6-	$a=b=2.46 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Pha-G</i> [4,19]	5-6-7 [4] or 5-6-5 [19]/20 C	5-6-7-	$a = 8.09 \text{ \AA}$ $b = 6.65 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Psi-G</i> [5]	5-6-5-/12 C	5-6-7-	$a=6.70 \text{ \AA}$ $b=4.84 \text{ \AA}$	$12sp^2-sp^3$	Metallic
<i>Me-G</i> [6]	5-/12 C	5-6-8-	$a=b=5.74 \text{ \AA}$ , $c=0.98 \text{ \AA}$	$sp^2-sp^3$	Semiconductor ( $E_{Gap} = 2.04 \text{ eV}$ )
<i>Pop-G</i> [7]	5-8-5-/12 C	5-8-5-	$a=3.68 \text{ \AA}$ $b=9.11 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Net-C</i> [8] (Biphenylene)	6-/6 C	4-6-8-	$a=3.75 \text{ \AA}$ , $b=4.25 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Net-W</i> [8]	4-/8 C	4-6-8-	$a=b=5.49 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Net-Y</i> [8]	-6/10 C	4-6-8-	$a=6.276 \text{ \AA}$ , $b=4.394 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>QHOD-Net</i> [9]	4-8-/22 C	4-5-6-8-12-	$a=6.246 \text{ \AA}$ , $b=10.085 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Net-<math>\tau</math></i> [10]	5-6-/20 C	4-5-6-8-10-	$a=9.95 \text{ \AA}$ , $b=5.77 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Net-G</i> [11]	4-6-/10 C	4-6-8-	$a=6.27 \text{ \AA}$ , $b=4.394 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>T-G</i> [20]	4-/4 C	4-6-	$a=b=3.46 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic
<i>Penta-G</i> [21]	5-/5 C	5-	$a=b=3.64 \text{ \AA}$ and $c=1.2 \text{ \AA}$	$sp^3-sp^2$	Semiconductor ( $E_{Gap} = 3.25 \text{ eV}$ )
<i>X-G</i> [12]	two 5-6-7-/24 C	5-6-7-	$a=4.81 \text{ \AA}$ , $b=13.53 \text{ \AA}$	$sp^2$	Metallic

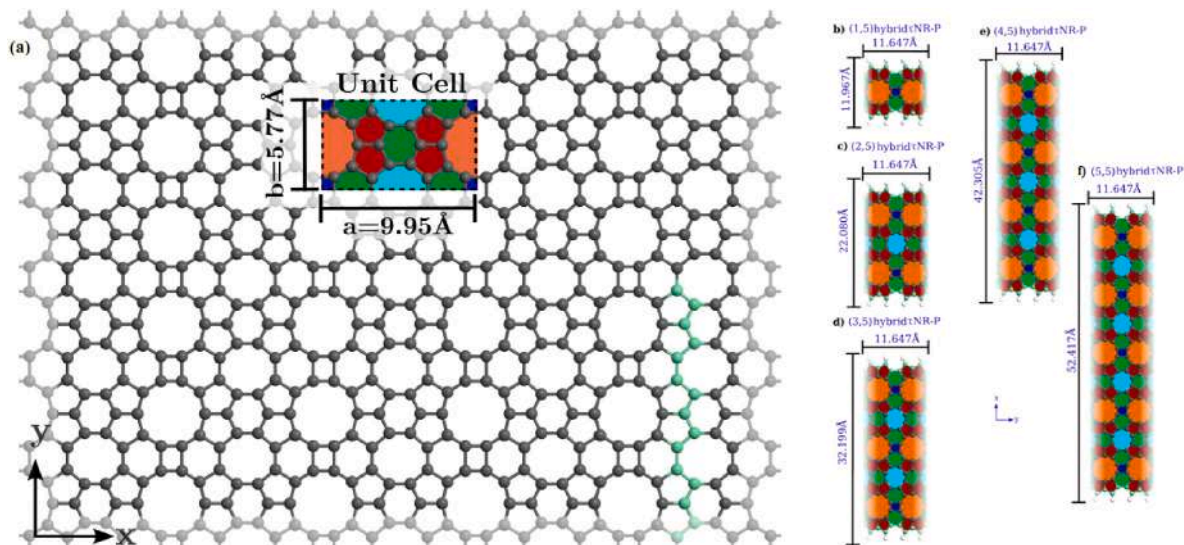
$sp^3$ -hybridized C in *Me-G* was substituted with Al, Si, P, and Ge atoms for application potentials as anodes in lithium-ion batteries (LIBs) [13]. *Pha-G* has unit cell given by 5-6-7 [4] or 5-6-5 [13]; *Me-G*, *Penta-G*, *Net-W* and *T-G* have lattice constant  $a = b$ , but *Me-G* and *Penta-G* present thickness (*c*); *Pop-G* (5-8-5-) [7] and *Penta-G* (5-) haven't hexagon (6-) in the unit cell and periodic lattice; *Net-C*, *Net-Y* and *Net-W* [8] have orientation and arrangement 4-6-8- C rings unique in each allotrope, but *Net C* is unique synthesized by experimental chemistry called Biphenylene (2021). *Net-C*, *Net-W* and *Net-Y* were predicted by theoretical calculations by Tyutyulkov et al. (1997), Wang (2013) and Rong et al. (2018), respectively; *X-G* [12] is a 2D planar Carbon-based auxetic material composed by 5-6-7 C rings with application for the design of the next-generation broad spectrum energy-storage materials ion battery anodes with low cost and high performance. In addition to *Me-G* [6,13] and *X-G* [12] as anodes in LIBs, we have *Pha-G* [4,13], *Psi-G* [5], *Pop-G* [7], *Net- $\tau$*  [10] and *Net-C* (Byphenylene) [14] as well as Hydrogen storage by zirconium decorated *Psi-G* [15] and platinum decorated *G* quantum dot which is another similar *G* allotrope [16].

*QHOD-Net* [9] and *Net- $\tau$*  [10] are two high-order allotropes with 4-5-6-8-12- C and 4-5-6-8-10- C rings, but they have 6- and 4- C rings in smaller numbers, respectively. This increases disorder which is responsible for the new properties, applications and is used as a strategy to propose new allotropes. The properties of thirteen *G* allotropes after reconfigure (or rearrange) the structure of *G*, are exhibited in the

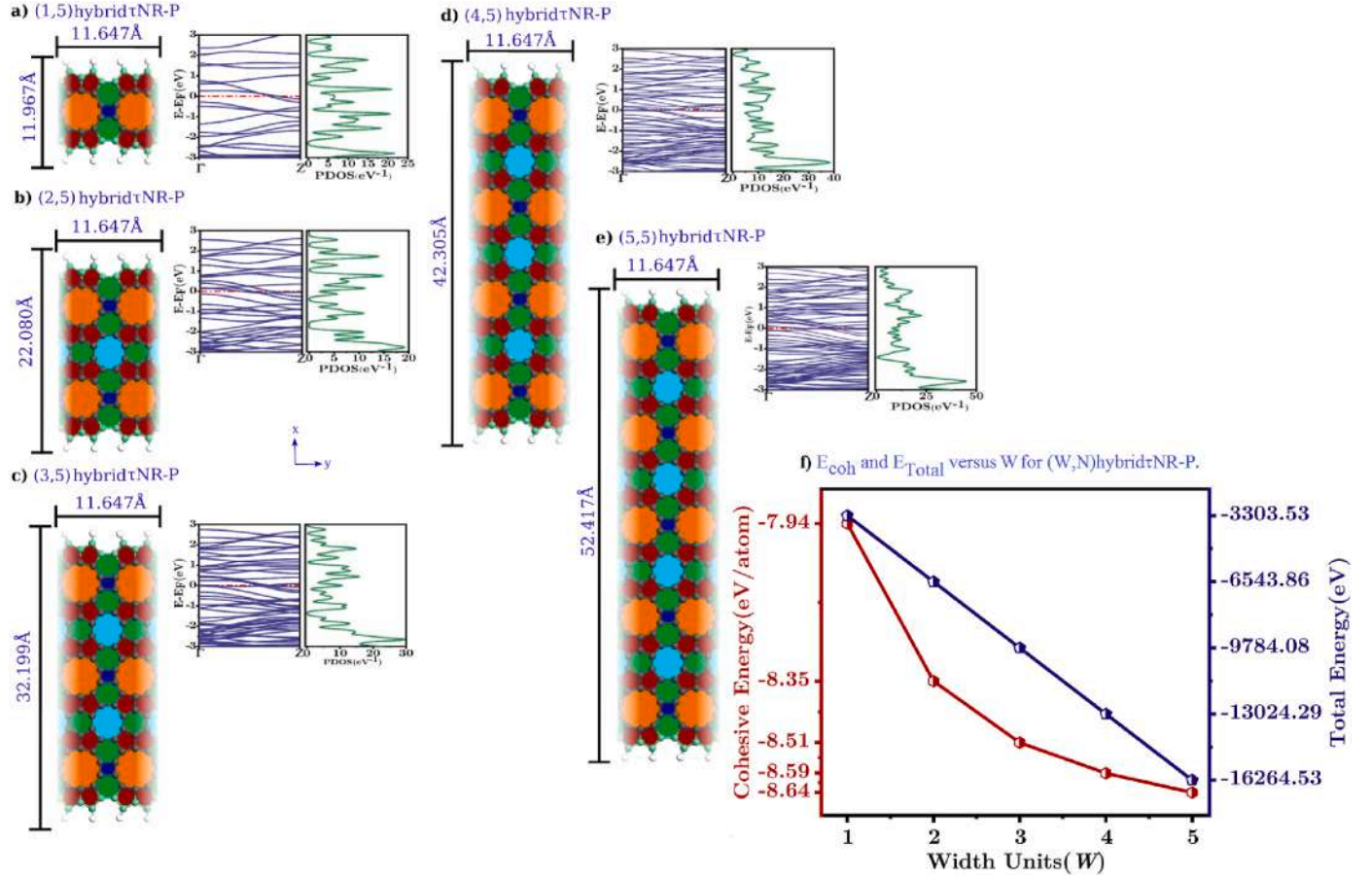
**Table 1.** All structures are dynamically stable, but metastable compared to *G*. Besides *G*, *Net-C* (or Biphenylene) was the only structure obtained experimentally in 2021 [17]. In 2023, Kang et al. experimentally obtained the surface synthesis of a carbon nanoribbon composed of 4-5-6-8-membered rings [18]. This exhibits that all *G* allotropes can be obtained experimentally.

In this way, *G* name was proposed by H.-P. Boehm to describe individual C sheets or layers in graphite intercalation compounds (it's therefore not correct to speak of "graphite layers" when meaning single, 2D C sheets. Even the terms "C layer" or "C sheet" are inappropriate), in 1962, and derive from "graphite" and the suffix -ene reflects the fact that the graphite allotrope of C contains numerous double bonds [22]. It presents two identical C atoms in the unit cell when replicated exhibits a planar honeycomb structure of hexagons (6- or  $C_6$ ) with the most stable 2D form of C,  $sp^2$  hybridization and gap-zero semiconductor (metal) behavior where valence and conduction bands meet at the six vertices of the hexagonal Brillouin zone and form linearly dispersing Dirac cones. The gap-zero semiconductor (metal) behavior limits its application for light emitting diodes (LEDs), transistors, and other optoelectronic devices. In this regard, several studies have been accomplished in the last decade to explore and enhance the field of applications of *G* [1].

Electronic properties refer to the electronic behavior (metallic, semiconductor, insulator, topological insulator and superconductor) of materials based on band structure, density of states (DOS), frontier



**Fig. 1.** (a) *Net- $\tau$*  structure and its unit cell with  $a = 5.77 \text{ \AA}$  and  $b = 9.95 \text{ \AA}$ , whose edges are *hybrid* (zigzag and armchair). (b–f) We defined the NR with one hydrogen attached to the 5-ring (*P*) rotated from  $90^\circ$  of the *Net- $\tau$*  structure (bonded atoms in green color on the right) in direction *x* called (*W,N*)*hybrid:NR-P*, where *W* is based on the number of 4-rings (quadrilateral) which is variable ( $W=1$  to 5) and  $N=5$ .



**Fig. 2.** (a–e) Unit cells, dimensions and electronic properties for five *Net- $\tau$*  NR-P. We highlight the edge shape (light green) and the 4-5-6-8-10-C rings (dark blue, red, green, light blue and orange, respectively). The  $W=1$  to 5 for the NRs based on the 4-rings. The Fermi level is defined at 0eV represented by dashed red line. (f)  $E_{coh}$  and  $E_{Total}$  versus  $W$  for  $(W,N)$  hybrid $\tau$ NR-P.

molecular orbitals (*FMOs*) and bandgap while transport properties basically refer to the behavior of the current-voltage (*I-Ve*) curve of materials which constitutes basic components of traditional electronic devices (resistors, capacitor, diode, transistor, etc.).

Therefore, the two identical C atoms in *G* have two zero-energy states in which electrons reside which imposes drastic limits in its applications in electronics, but if they are not identical, the situation changes. Furthermore, if the in-plane direction is no longer infinite, but confined, its electronic structure would change for quasi-1D or 1D instead of 2D and could to open a band gap in *G* materials. They are referred to as *G* nanoribbons (*GNRs*) [23] by making cuts in the 2-D structure, considering the quantum confinement, the types of edge and the width. If it is zigzag or armchair, the bandgap would still be zero or non-zero, respectively. So, its properties can be modulated, modified and controlled through various methods: Adding functional groups or chemical functionalization like hydrogenating the edges, altering the edge shape (zigzag and armchair), width (*W*) effect, introducing atomic-scale defects (planar, line and point - defects into a perfect *G* honeycomb network can to cause localized or non-localized disorders and result in loss of symmetry), strain and doping, allowing a wide range of applications [24] in *Pha-G* [25], *Pop-G* [26], *Psi-G* [27], *Me-G* [28], *Net-C* and *Net-W* [3] devices performed via Density Functional Theory/Non-Equilibrium Green's Functions (*DFT/NEGF*).

In this work, we propose five unit cell widths with hybrid (armchair and zigzag) edges based on *Net- $\tau$*  using *DFT/NEGF* to obtain the electronic properties (tunable band structure (*BS*), *DOS* and *FMOs*), stability (energetic and structural) and transport properties based on current-voltage (*I-Ve*), differential conductance-voltage (*G-Ve*) and transmittance-voltage [*T(E,Ve)*] curves as well as transition voltage

spectroscopy (*TVS*) to verify applications in nanoelectronics (low-dimensional nanomaterials as electronic devices). The rest of this paper is organized as follows: In the next section, we describe the methodologies used, followed by a description of the geometry of the studied systems. Then we present our results and a discussion and end the paper with a section on our conclusions.

Therefore, the reason we studied this quadrilateral nanoribbon graphene allotrope is *Net- $\tau$*  is a new graphene allotrope proposed in 2019, and we adapted it to study electronic and transport properties of five hybrid nanoribbons (superior and inferior edge from armchair + zigzag varying the width - *W*) with 1H attached to the 5-ring rotated 90° where the quadrilateral is represented by the blue color in Fig. 1(b–f).

## 2. Methodology

The most direct and efficient strategy in the design and synthesis of new materials is to change the structural units of the *G* building, which could lead to a new paradigm shift [29]. The proposed NR is based on the *Net- $\tau$*  structure [10] through a bottom-up approach, whose superior and inferior edge is *hybrid* (armchair and zigzag), see Fig. 1 (a). We defined the NR with 1H attached to the 5-ring rotated 90° from *Net- $\tau$*  structure. The width (*W*) is based on the number of 4-rings (1 quadrilateral = 1 unit *W*) in the x-direction and replications  $N = 3$  (scattering region) and  $N = 5$  (device) in the periodic y-direction, called  $(W,N)$  hybrid $\tau$ NR-P, see Fig. 1(b–f) and Fig. 4(a–e) respectively. We systematically studied systems with *W* ranging from 1 to 5. The NRs unit cell for  $W = 1, 2, 3, 4$ , and 5 has 40C, 80C, 120C, 160C, and 200C, but it remains 8H (white balls).

## 2.1. Computational method

The hybrid exchange-correlation functionals, like, B3PW or B3LYP, allows to achieve an excellent agreement with the experiment for the band gaps of the related complex materials. However, we used *DFT* based on *Generalized Gradient Approximation (GGA)* via the *Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional* and *Single-Zeta Polarized (SZP)* basis net, *DFT/GGA-PBE/SZP*, from *SIESTA* software. The *GGA-PBE* exchange-correlation functional shows significant errors, for instance, in the energy of small molecules and in the description of band gaps [30]. It is used as a rule underestimates the relevant band gaps [25], but it is free of empirical parameters, gives good results in agreement with experiment for densely packed solids and total-energy-dependent properties. Consequently, the *PBE-GGA* functional has been extremely influential, both for performing actual calculations and as a basis for functionals involving higher derivatives and exact exchange [30]. *SIESTA* uses atomic-centered basis sets, which are the product of the radial function  $R(r)$  by spherical harmonic  $Y(m,l)$ . The cardinality of a basis set is function of multiple-zeta and polarization orbitals which determines the total amount of basis function that we have per atom and cost proportional to the cube of the amount of basis function. So, *SZP* has a basis set cardinality for obtain good results because it is quite efficient and used in the literature. To isolate the *NRs* in the perpendicular *z*-direction we used a vacuum distance of 20 Å.

The optimized lattice constants (*a* and *b*) for unit cells, see Fig. 1(a–f), were obtained by convergence tests  $< 10^{-4}$  with mesh cutoff energy of 400 Ry,  $10 \times 1 \times 1$  *k*-points [24] and interatomic residual force  $< 5 \times 10^{-3}$  eV/Å. We calculated the *BS* in the *ΓZ* path, *DOS* and *FMOs* for all *NRs*, see Fig. 2(a–e) and Fig. 6(a–e).

After geometry optimization to get the correct molecular structure and stability ( $E_{Total}$  and  $E_{coh}$ ) calculations in *SIESTA* software, we used *ORCA* software via *DFT/GGA-PBE/SZP* to support the dynamical stability of the system and perform the vibration analysis via infrared (*IR*)

spectra to get the vibrational frequencies and *IR* intensities (normal modes of the system) [31].

In electronic transport, we build the devices coupling the leads (left and right) to scattering region, see Fig. 4(a–e), and used the *TranSIESTA* software via *DFT/NEGF* calculation [27,28,32–36].

## 2.2. Theoretical method

After the optimization process for equilibrium conformation, total energy ( $E_{Total}$ ) calculations were performed to investigate the thermodynamic stability, whereas the cohesive energy ( $E_{coh}$ ) calculations, which is defined as the energy required for breaking the system into the isolated atomic species, were performed to investigate the energetic stability of the *NRs* unit cells, see Eq. (1), where  $n_{C,H}$  and  $E_{C,H}$  are number and energy of C/H atoms in the unit cell, see Fig. 2(f).

$$E_{coh} = [E_{Total} - (n_C E_C + n_H E_H)] / (n_C + n_H) \quad (1)$$

To support the dynamical stability ( $E_{Total}$  and  $E_{coh}$ ) of the system, we theoretically calculate the *IR* spectra. In the context of *IR* spectra or spectroscopy, there are various properties that you might be interested in calculating with *ORCA* software, as absorbance (*A*) and transmittance (*T*) at a given wavenumber ( $cm^{-1}$ ), which is inversely related to wavelength ( $\lambda$  in *cm*). In *IR* spectra, high *T* (or *A*) means less *A* (or *T*) by the sample. They describe different aspects of the interaction between *IR* light and a sample, i. e., *A* (fraction of light that is absorbed through a sample) and *T* (fraction of light that passes through a sample). The *A* and *T* are given by Eq. (2) and Eq. (3):

$$A = -\log(T) = -\log(I_t/I_0) \quad (2)$$

$$T = 10^{-A} \quad (3)$$

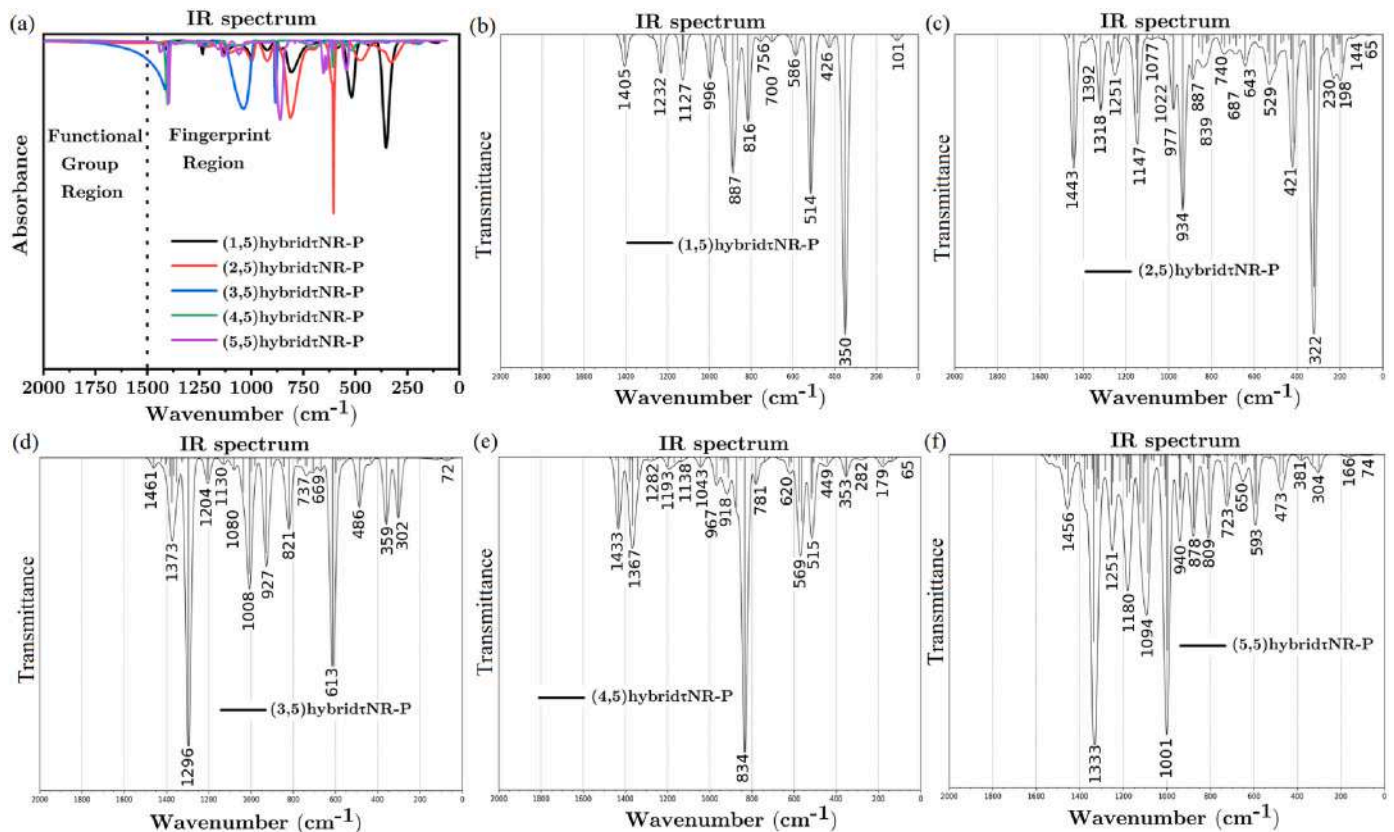


Fig. 3. (a–f) – (a) Absorbance x wavenumber; (b–f) Transmittance x wavenumber for five structures  $(W,5)hybridNR-P$ , where  $W = 1$  to 5.

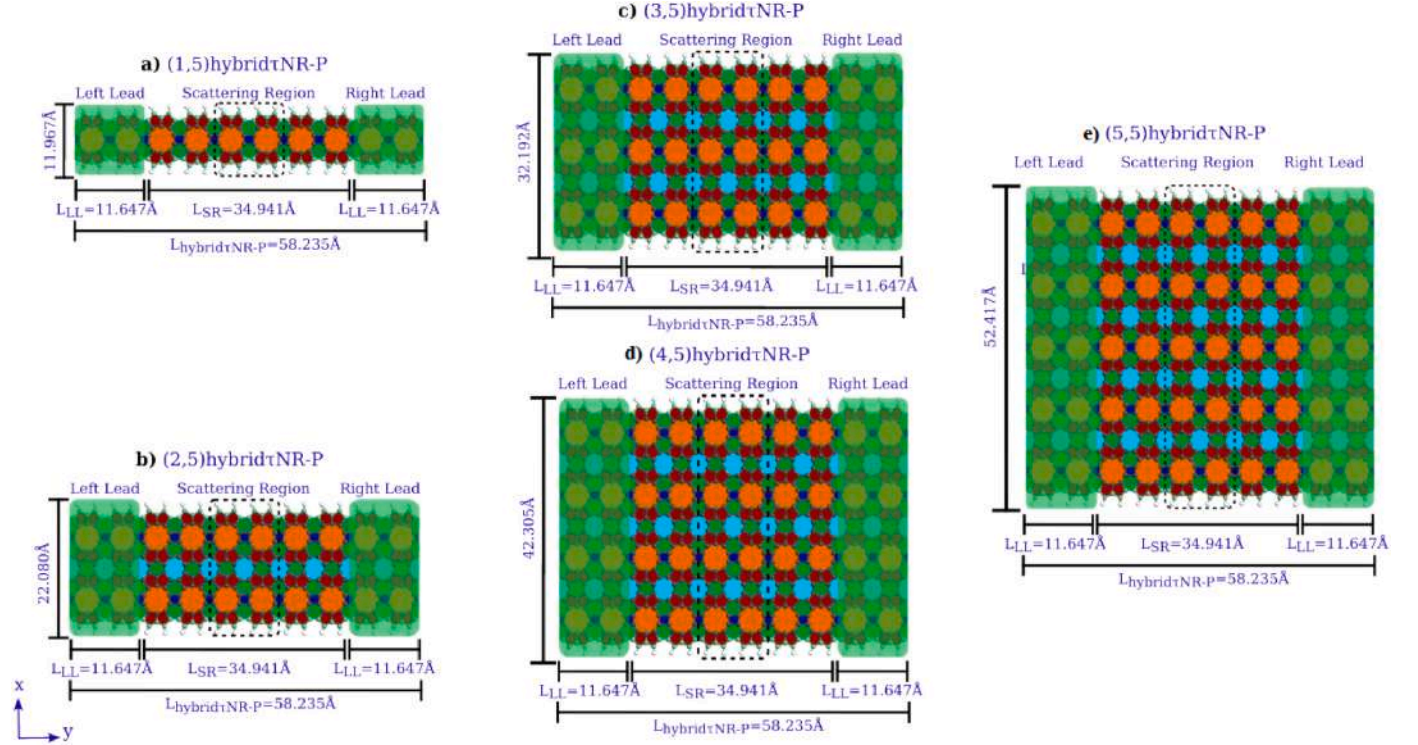


Fig. 4. (a–e) Five devices based on  $(W,N)\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$ ,  $W = 1$  to 5 and  $N = 5$ . We highlighted the dimensions ( $L$  and  $W$ ) for Scattering Region and Leads (Left and Right).

Where:  $I_t$  is the intensity of transmitted light and  $I_0$  is the intensity of incident light [31].

In electronic transport, we obtained the  $(I-V)$  current-voltage curve by Landauer-Büttiker formula, see Eq. (4). The bias voltage ( $V_e$ ) was applied for forward bias ( $0.0 \text{ V} \leq V_e \leq 1.0 \text{ V}$ ), due to the symmetry of the devices.  $\mu_{R/L}(V_e) = \mu_{R/L}(0) \pm e \cdot V_e/2$  are electrochemical potentials of the left/right leads forming the bias window, where  $\mu_{R/L}(0) = \epsilon_F = (E_{LUMO} + E_{HOMO})/2$  and  $e$  is elementary charge.  $T(E, V_e)$  is the transmittance given by Eq. (5):

$$I(V_e) = \frac{2e}{h} \int_{\mu_L(V_e)}^{\mu_R(V_e)} T(E, V_e) \cdot dE \quad (4)$$

$$T(E, V_e) = \text{Tr}[\Gamma_L(E, V_e)G(E, V_e)\Gamma_R(E, V_e)G^\dagger(E, V_e)] \quad (5)$$

where,  $G^\dagger(E, V_e)/G(E, V_e)$  are the advanced/retarded Green's functions and  $\Gamma_{L/R}(E, V_e)$  are the coupling matrices of the scattering region with the right/left leads [27,28,32–36].

From  $I-V_e$  curve, we found differential conductance-voltage curve ( $dI/dV-V_e$ ), Transition Voltage Spectroscopy (TVS), 3-D Transmittance and Molecular Projected Self-consistent Hamiltonian (MPSH) eigen states, see Fig. 5(a–o).

### 3. Results and discussion

The  $BS$ ,  $DOS$ ,  $E_{coh}$ ,  $E_{Total}$ ,  $I \times V_e$ ,  $dI/dV \times V_e$ ,  $T(E, V_e)$ ,  $F-N$  and  $M-L$  plots,  $FOMs$  and  $MPSH$  of the five  $(W=1-5, N=5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$  structures and devices are explored here. According to the above considerations, we calculate the energy  $BS$ ,  $DOS$ ,  $E_{coh}$  and  $E_{Total}$  of the fives network structures, as shown in Fig. 2(a–f). However, the  $Net-\tau$  unit cell from Table 1, exhibited metallic behavior and  $E_{coh} = -8.89 \text{ eV/atom}$  [11]. Fig. 2(a–e) exhibit lattice constants ( $a$  and  $b$ ),  $BS$  in the  $\Gamma Z$  path and  $DOS$  for five  $(1-5,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$  unit cells to which they were relaxed/optimized by  $DFT/GGA-PBE/SZP$  obtaining  $W = 11.967 \text{ \AA}$  to  $52.417 \text{ \AA}$  and  $N =$

$11.647 \text{ \AA}$  in the  $x$ - and  $y$ -directions, respectively. The  $BS$  and  $DOS$  for these five  $NRs$  present metallic characteristics of the  $Net-\tau$  structure with conduction and valence bands crossing and accessible states at  $E-E_F = 0.0 \text{ eV}$ . When  $W$  increases, the number of bands and accessible states ( $DOS$ ) also increase. Comparing with other structures, we have that the metallic behavior of  $zzPOPG$  and  $\alpha-Pho-G$  are preserved at  $zzPOPGNR-P1$  [37] and  $\alpha-Pho-GNR$  [38] structures, but the metallic behavior of  $\psi-G$  changes to  $\psi-GNR$  [6] structure, i.e., the hydrogenation can or does not open the gap. The  $FMOs$  (HOMO and LUMO) and energies at  $0.0 \text{ V}$  confirm the metallic behavior for five structures see Fig. 6(a–e).

To verify that the five  $NRs$  are structurally and energetically stables, see Fig. 2 (f), we calculated the  $E_{Total}$  and  $E_{coh}$  by Eq. (1) and obtained that the  $E_{Total}$  falls linearly while  $E_{coh}$  has a more pronounced fall when the width increases. As already known, the more negative the  $E_{coh}$  and  $E_{Total}$ , the higher the stability. So, all  $NRs$  exhibited good stability, as they have  $E_{Total}$  ( $-3303.53 \text{ eV}$  to  $-16,264.53 \text{ eV}$ ) and  $E_{coh}$  ( $-7.94 \text{ eV/atom}$  to  $-8.64 \text{ eV/atom}$ ) negative for  $W = 1$  to 5, respectively.  $(5,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$  has smaller  $E_{coh} = -8.64 \text{ eV/atom}$  and  $E_{Total} = -16,264.53 \text{ eV}$  is more energetically (means it has stronger bonds between atoms) and structurally (better equilibrium configuration) stable than  $(1,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$  has  $-7.94 \text{ eV/atom}$  and  $-3303.53 \text{ eV}$ . But,  $(5,5)\text{hybrid}\tau\text{NR-P}$  has  $E_{coh} = -8.64 \text{ eV/atom}$  which is less energetically stable than  $Net-\tau$  [11] has  $E_{coh} = -8.89 \text{ eV/atom}$ . Like this, wide  $NRs$  are expected to exhibit  $E_{coh}$  similar to those of the corresponding  $2D$  materials. Our result is close from  $(W = 1-5)\text{zzPOPGNR-P1}$  ( $-8.1 \text{ eV/atom}$  to  $-8.6 \text{ eV/atom}$ ) [37], since they have minor  $E_{coh}$  when  $W$  increases and  $(W=1-3)\alpha-Pho-GNR$  ( $-7.90 \text{ eV/atom}$  to  $-8.67 \text{ eV/atom}$ ) [38] and has better stability than the  $T-GNRs$  [20].

Fig. 3(a–f) exhibits the  $IR$  spectra (Absorbance and Transmittance  $\times$  wavenumber  $(\text{cm}^{-1})$ ) that support the dynamical stability ( $E_{Total}$  and  $E_{coh}$ ) of the system for five structures, whose Scattering Region has three unit cells replicated. It's possible see that the region from  $2000 \text{ cm}^{-1}$  to  $1500 \text{ cm}^{-1}$  has not peaks because there are no functional groups (alcohol, etc.). However, the region from  $1500 \text{ cm}^{-1}$  to  $0 \text{ cm}^{-1}$  has various peaks occasioned by  $C-C$ ,  $C=C$  and  $C-H$  bonds. Dynamic stability is

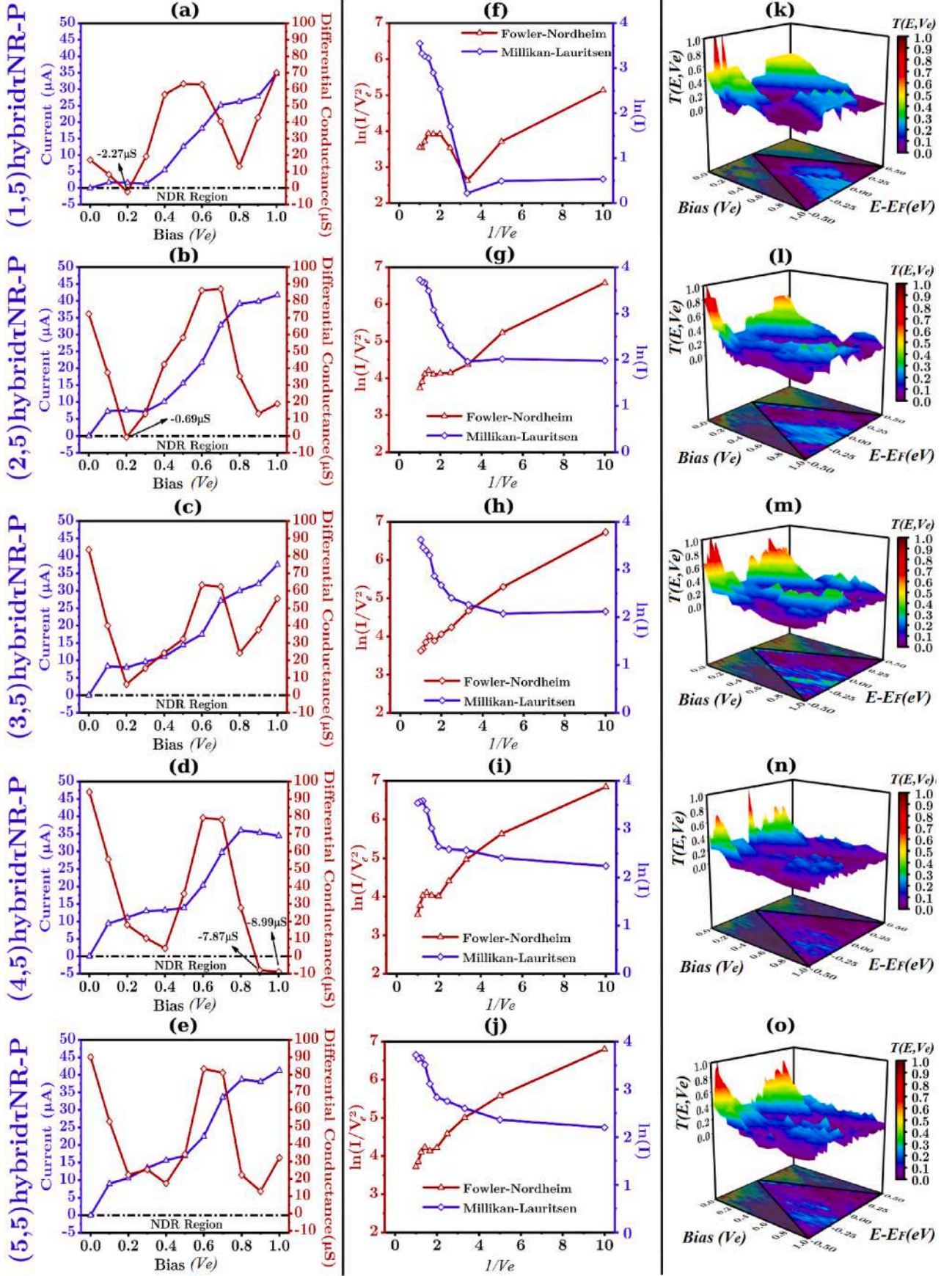
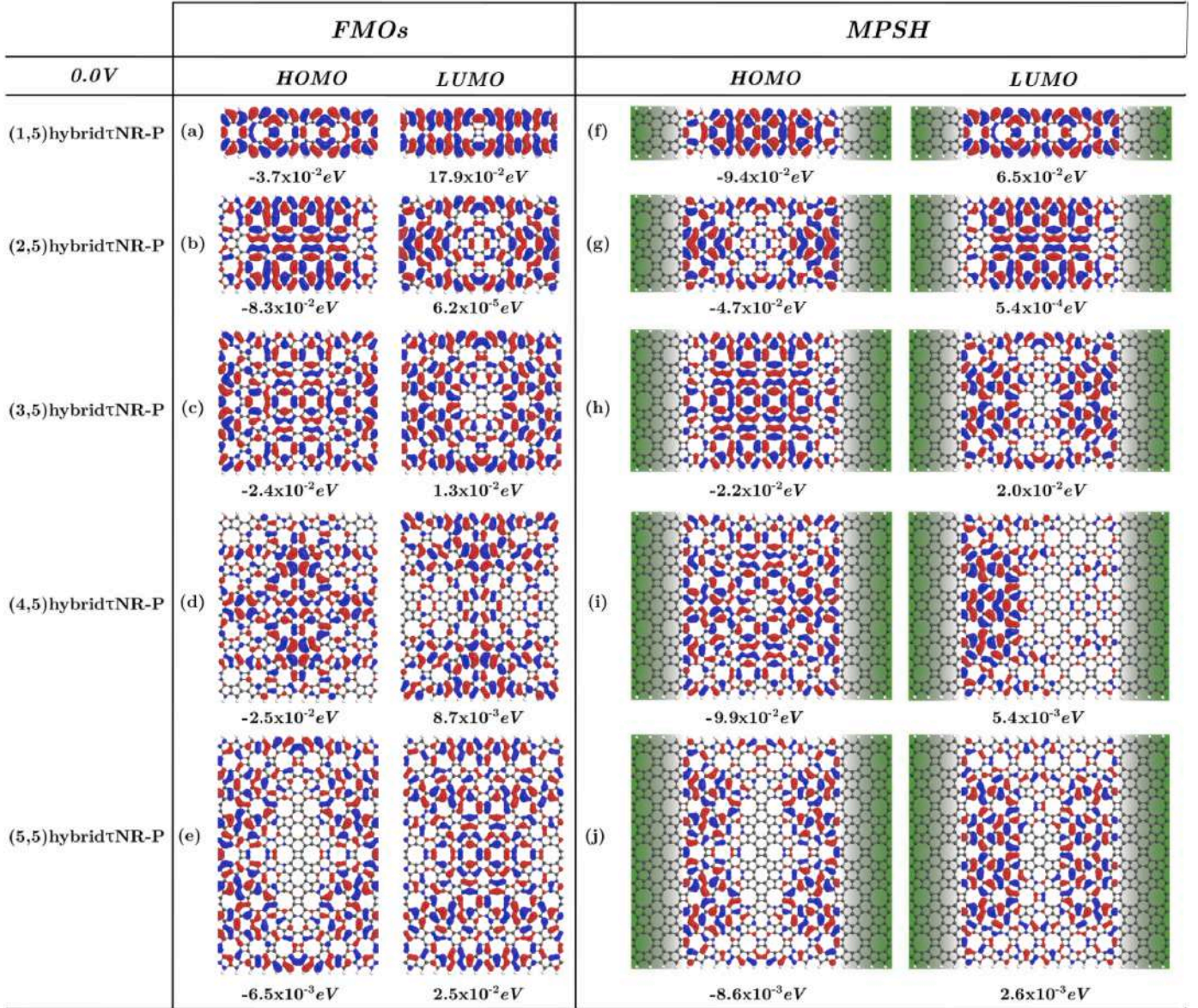


Fig. 5. (a–e)  $I-V_e$  and  $dI/dV_e$  curves, (f–j) TVS plots and (k–o) 3D transmittance for five devices.  $T(E, V_e)$  within the bias window (light triangle) contributes to transport.



**Fig. 6.** (a–e) Spatial distribution and energy from *FMOs* (*HOMO* and *LUMO*) confirm the metallic behavior ( $E_{gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx 0.0$  eV) for five structures at  $0.0$  V and (f–j) *MPSH* (*HOMO* and *LUMO*) and energy at  $0.0$  V for five devices show the influence of the left/right leads (*LL* and *RL* representing two green rectangles) about the central molecule (colored region). (a and f) (1,5)hybridτNR-P, (b and g) (2,5)hybridτNR-P, (c and h) (3,5)hybridτNR-P, (d and i) (4,5)hybridτNR-P and (e and j) (5,5)hybridτNR-P. The isosurface is equal to 0.015.

characterized by positive (or non-imaginary) intense peaks (transmittance).

After discussing the electronic structures of the five systems in order to verify their differences in electron transport caused by the energy structures, we will analyze their transport characteristics through electronic devices. As shown in Fig. 4(a–e), they are the model diagrams of the devices. We consider the ideal situation, so we only add a vacuum layer in the vertical direction (*W*), and at the same time, we consider the transport in the longitudinal direction (*N*).

Fig. 4(a–e) exhibits five devices for (*W,N*)hybridτNR-P unit cells replicated along the *x*- and *y*-directions (i.e., *W* and *N*) under  $0.0V \leq V_e \leq 1.0$  V via *DFT/NEGF*. The scattering region has three unit cells replicated to which they were coupled to two leads (left and right) that have dimensions of one unit cell each ( $L_{Total}$  and *W*). Therefore, ( $W=1-5$ ,  $N=5$ )hybridτNR-P have a total length ( $L_{Total} = L_{SR} + L_{LL} + L_{RL} = 34.941$  Å + 11.647 Å + 11.647 Å = 58.235 Å) and  $W = 11.967$  Å, 22.080 Å, 32.192 Å, 42.305 Å and 52.417 Å, respectively.

To enquire the electronic transport characteristics during non-

equilibrium conditions, we vary the bias voltage ( $V_e$ ) from  $0.0$  V to  $+1.0$  V to drive the five devices out of equilibrium. So, Fig. 5(a–o) exhibits the transport properties for five (*W,N*)hybridτNR-P devices: (a–e)  $I-V_e$  and  $dI/dV_e$  curves, (f–j) *TVS* based on Fowler-Nordheim (*F-N*) and Millikan-Lauritsen (*M-L*) plots obtained from  $I-V_e$  curves by  $[\ln(I/V_e^2) \times 1/V_e]$  and  $[\ln(I) \times 1/V_e]$  and (k–o)  $T(E, V_e)$ .

Fig. 5(a–e) exhibits field effect transistor (*FET*) characteristic with two operational windows in approximately  $0.1V \leq V_e \leq 0.3$  V and  $0.7V \leq V_e \leq 1.0$  V for  $I-V_e$  curves. But, Fig. 5(a and b,d) show *FET* behavior coupled with negative differential resistance (*NDR*) effect at  $0.2$  V,  $0.2$  V and  $1.0$  V confirmed by negative  $dI/dV_e$  curve from  $-2.27$  μS,  $-0.69$  μS and  $-8.99$  μS, respectively. Already, Fig. 5(c–e) present resonance at  $0.6$  V. show Fig. 5(a–c,e) and Fig. 5(d) present maximum current at  $1.0$  V and  $0.8$  V while Fig. 5(a and b,c,e) have maximum differential conductance at  $1.0$  V,  $0.7$  V and  $0.0$  V, respectively. For α-Pho-GNR [38], zzPOPGNR-P1 [37] and Me-GNR [33] devices, when *W* increases, the *FET* behavior is lost and the ohmic region increases. But, Net-C exhibits low current compared to Net-W [3] and five (*W,N*)hybridτNR-P devices.

**Table 2** $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  and  $E_{Gap}$  at  $V_e = 0.0$  V for  $(W,N)$ hybrid $\tau$ NR-P.

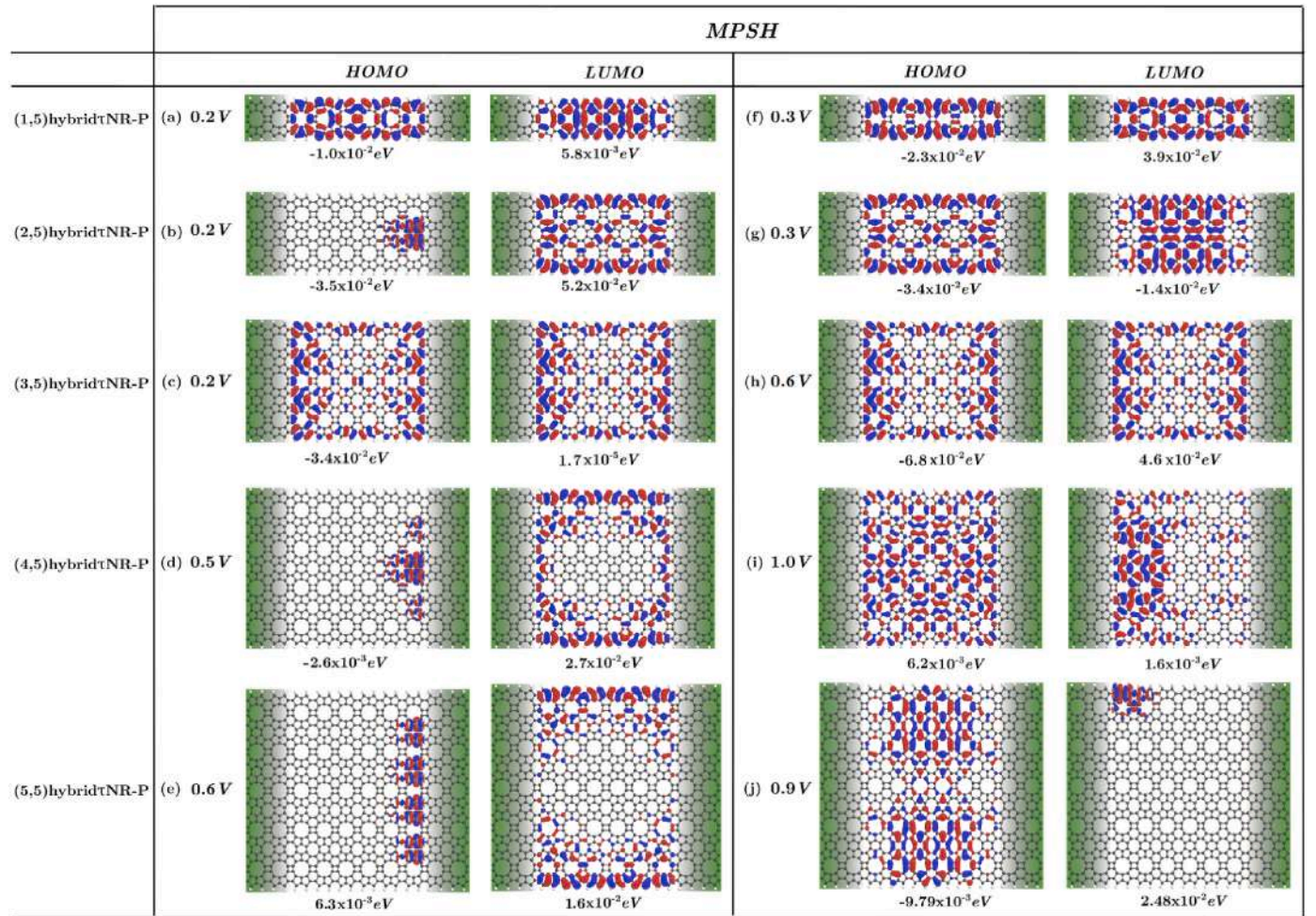
$(W,N)$ hybrid $\tau$ NR-P	$E_{HOMO}$ at $V_e = 0.0$ V	$E_{LUMO}$ at $V_e = 0.0$ V	$E_{Gap}$ at $V_e = 0.0$ V
<b>(1,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P</b>	$-3.7 \times 10^{-2}$ eV	$17.9 \times 10^{-2}$ eV	<b><math>21.6 \times 10^{-2}</math> eV</b>
<b>(2,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P</b>	$-8.35 \times 10^{-2}$ eV	$0.00626 \times 10^{-2}$ eV	$8.35626 \times 10^{-2}$ eV
<b>(3,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P</b>	$-2.43 \times 10^{-2}$ eV	$1.37 \times 10^{-2}$ eV	$3.8 \times 10^{-2}$ eV
<b>(4,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P</b>	$-2.53 \times 10^{-2}$ eV	$0.877 \times 10^{-2}$ eV	$3.4 \times 10^{-2}$ eV
<b>(5,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P</b>	$-0.654 \times 10^{-2}$ eV	$2.51 \times 10^{-2}$ eV	<b><math>3.16 \times 10^{-2}</math> eV</b>
<b>(1,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P Device</b>	$-9.41 \times 10^{-2}$ eV	$6.52 \times 10^{-2}$ eV	<b><math>15.93 \times 10^{-2}</math> eV</b>
<b>(2,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P Device</b>	$-4.74 \times 10^{-2}$ eV	$0.0541 \times 10^{-2}$ eV	$4.79 \times 10^{-2}$ eV
<b>(3,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P Device</b>	$-2.21 \times 10^{-2}$ eV	$2.04 \times 10^{-2}$ eV	$4.25 \times 10^{-2}$ eV
<b>(4,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P Device</b>	$-0.994 \times 10^{-2}$ eV	$0.546 \times 10^{-2}$ eV	$1.54 \times 10^{-2}$ eV
<b>(5,5)hybrid<math>\tau</math>NR-P Device</b>	$-0.867 \times 10^{-2}$ eV	$0.266 \times 10^{-2}$ eV	<b><math>1.13 \times 10^{-2}</math> eV</b>

Net-C presents NDR at 1.0V.

TVS was analyzed via  $F-N$  and  $M-L$  plots. Fig. 5 (f,g,i) exhibit inflection point (NDR) at 0.3V, 0.3V and 1.0V for  $F-N$  and  $M-L$ ,  $M-L$  and  $M-L$  plots, respectively. Fig. 5 (g,h,j) and Fig. 5 (i) exhibits inflection points (resonances) at 0.6 V for  $F-N$  plot and 0.5 V for  $M-L$  and  $F-N$  plots, respectively. Fig. 5(h-j) exhibits 0.2 V and 0.9 V for  $M-L$  plot, respectively. The inflection points correspond to NDR at  $F-N$  and  $M-L$  plots in  $\psi-G$  and  $\psi-GNR$  [27] devices being clearly visible.

As the bias voltage ( $V_e$ ) is varied from zero to forward bias, molecular transmission resonance or NDR enters the bias window, and the corresponding increase or decrease in current, respectively. The  $T(E, V_e)$  spectrum is studied to investigate about the flow of charge resulting in the flow of current in the five devices. It reveals the strength of electron transport under bias windows represented by light triangles and peaks at  $E-E_F$  for five devices, see Fig. 5(k-o), confirming the curves from Fig. 5 (a-e). In these peaks, the centers correspond to Fig. 5(k-o) has  $0.2 \leq T(E, V_e) \leq 0.4$  at HOMO states corresponding to  $-0.5 \text{ eV} \leq E-E_F \leq 0.0$  eV at  $0.5 \text{ V} \leq V_e \leq 1.0 \text{ V}$ . For  $zzPOPGNR-P1$  [36], as  $W$  increases the  $T(E, V_e)$  increase for HOMO/LUMO states, but  $T(E, V_e)$  is higher for LUMO states.  $T(E, V_e)$  also explains the reason from NDR for Fig. 5(a-c,d).

Fig. 6(a-e) helps to understand as the spatial distribution (localization and delocalization represented by red and blue colors) and energy from FMOs (HOMO/LUMO) at 0.0V for  $(W=1-5, N=5)$ hybrid $\tau$ NR-P confirm the metallic behavior ( $E_{Gap} = E_{LUMO} - E_{HOMO} \approx 0.0$  eV, see Table 2) of the Fig. 2(a-e), are relevant for  $T(E, V_e)$  around  $E_F$  and influence in the flow of current for five systems. So, HOMO and LUMO for  $(W=1-3, N=5)$ hybrid $\tau$ NR-P are better distributed spatially throughout the molecule (delocalized) concluding that the HOMO and LUMO states are mainly concentrated on all atoms in the chain despite LUMO for  $(3,5)$ hybrid $\tau$ NR-P in central region (especially in a quadrangular and part of two decagon) is unoccupied.  $(4,5)$ hybrid $\tau$ NR-P exhibits HOMO and LUMO states mainly concentrated on atoms in the central region and edges (upper and lower) from chain, respectively. Already,  $(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P exhibits HOMO and LUMO states mainly concentrated on atoms in the edges (left, right, upper and lower) and almost over the



**Fig. 7.** (a-j) spatial distribution of the MPSH eigen states and energies (HOMO and LUMO) with isosurface equal to 0.015 for five devices at  $V_e$  which correspond the resonance and NDR values found in the Fig. 5(a-o).

**Table 3** $E_{HOMO}$ ,  $E_{LUMO}$  and  $E_{Gap}$  at  $V_e = 0$  V,  $V_{Resonance}$  and  $V_{NDR}$  for  $(W,N)$ hybrid $\tau$ NR-P.

$(W,N)$ hybrid $\tau$ NR-P Device	$E_{HOMO}$	$E_{LUMO}$	$E_{Gap}$
$(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.0$ V	$-9.41 \times 10^{-2}$ eV	$6.52 \times 10^{-2}$ eV	$15.93 \times 10^{-2}$ eV
$(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.2$ V	$-1.0 \times 10^{-2}$ eV	$0.58 \times 10^{-2}$ eV	$1.58 \times 10^{-2}$ eV
$(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.3$ V (NDR)	$-2.3 \times 10^{-2}$ eV	$3.99 \times 10^{-2}$ eV	$6.29 \times 10^{-2}$ eV
$(2,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.0$ V	$-4.74 \times 10^{-2}$ eV	$0.0541 \times 10^{-2}$ eV	$4.79 \times 10^{-2}$ eV
$(2,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.2$ V	$-3.59 \times 10^{-2}$ eV	$5.29 \times 10^{-2}$ eV	$9.08 \times 10^{-2}$ eV
$(2,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.3$ V (NDR)	$-3.44 \times 10^{-2}$ eV	$1.40 \times 10^{-2}$ eV	$4.84 \times 10^{-2}$ eV
$(3,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.0$ V	$-2.21 \times 10^{-2}$ eV	$2.04 \times 10^{-2}$ eV	$4.25 \times 10^{-2}$ eV
$(3,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.2$ V (Resonance)	$-0.342 \times 10^{-2}$ eV	$1.73 \times 10^{-2}$ eV	$2.07 \times 10^{-2}$ eV
$(3,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.6$ V (Resonance)	$-6.89 \times 10^{-2}$ eV	$4.65 \times 10^{-2}$ eV	$11.54 \times 10^{-2}$ eV
$(4,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.0$ V	$-7.53 \times 10^{-2}$ eV	$0.877 \times 10^{-2}$ eV	$8.4 \times 10^{-2}$ eV
$(4,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.5$ V (Resonance)	$-0.266 \times 10^{-2}$ eV	$2.73 \times 10^{-2}$ eV	$3.0 \times 10^{-2}$ eV
$(4,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 1.0$ V (NDR)	$-0.622 \times 10^{-2}$ eV	$0.167 \times 10^{-2}$ eV	$0.79 \times 10^{-2}$ eV
$(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.0$ V	$-0.867 \times 10^{-2}$ eV	$0.266 \times 10^{-2}$ eV	$1.13 \times 10^{-2}$ eV
$(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.6$ V (Resonance)	$-0.63 \times 10^{-2}$ eV	$1.6 \times 10^{-2}$ eV	$2.23 \times 10^{-2}$ eV
$(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P at $V_e = 0.9$ V (Resonance)	$-0.98 \times 10^{-2}$ eV	$2.48 \times 10^{-2}$ eV	$3.46 \times 10^{-2}$ eV

entire chain, respectively.

Fig. 6(f-j) exhibits MPSH represented by spatial distribution (localization and delocalization) and energy from FMOs ( $HOMO/LUMO$ ) at  $0.0$  V for five devices in which it shows the influence of the left/right leads ( $LL$  and  $RL$  representing two green rectangles) about the central molecule (scattering region). Comparing with the  $(W,N)$ hybrid $\tau$ NR-P structures without Leads (Left and Right): (i) For  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P and  $(2,5)$ hybrid $\tau$ NR-P devices noticed that the shape of the spatial distributions for  $HOMO$  and  $LUMO$  changed where  $HOMO$  is more occupied in central region and less occupied in at the edges (left and right) and  $LUMO$  is completely occupied for  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P while  $HOMO$  and  $LUMO$  are more occupied at the edges (left and right) and in the central region for  $(2,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device. This may have influenced the drop in  $E_{Gap}$  compared to  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P and  $(2,5)$ hybrid $\tau$ NR-P structures. (ii) For  $(3,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device noticed that the spatial distribution for  $HOMO$  and  $LUMO$  changed in central region and at the edges (left and right) becoming less occupied (more localized) which may have influenced an increase in  $E_{Gap}$ . (iii) For  $(4,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device noticed that the spatial distribution for  $HOMO$  and  $LUMO$  changed becoming delocalized (less in the octagon of the central region) and more localized at the left edge of the scattering region (molecule). (iv) For  $(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device noticed that the spatial distribution for  $HOMO$  and  $LUMO$  changed becoming more localized at the edges (left and right) of the scattering region (molecule).

Table 2 exhibit the  $HOMO$  and  $LUMO$  values as well as the  $E_{gap}$  calculation for the  $(W=1-5, N=5)$ hybrid $\tau$ NR-P structures of the Fig. 6 (a-j) at  $V_e = 0.0$  V. So, we obtained higher  $E_{Gap}$  for  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P and  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device equal to  $21.6 \times 10^{-2}$  eV and  $15.93 \times 10^{-2}$  eV as well as smaller  $E_{Gap}$  for  $(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P and  $(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device equal to  $3.16 \times 10^{-2}$  eV and  $1.13 \times 10^{-2}$  eV, respectively. Therefore, we conclude that for higher  $W$ , the  $E_{gap}$  will be smaller, thus the material becomes more conductor.

Also, the molecular orbitals portray shift in energy as the bias voltage ( $V_e$ ) is varied. So, MPSH eigen states and energies ( $HOMO/LUMO$ ) for five devices corresponding to resonance and NDR founds in the Fig. 5 (a-o) are confirmed by Fig. 7(a-j). I.e., it is noticeable that the variation

in  $V_e$  changes the spatial distribution (localization and delocalization) in the scattering (central) region for  $HOMO/LUMO$  and this change is abrupt at the resonance and NDR points compared to  $V_e = 0.0$  V, which is clearly seen in Fig. 5(a-o).

Table 3 exhibit the  $HOMO$  and  $LUMO$  values as well as the  $E_{gap}$  calculation for the  $(W=1-5, N=5)$ hybrid $\tau$ NR-P devices of the Fig. 7(a-j) at  $V_e = 0$  V, resonance and NDR points. So, we obtained higher  $E_{Gap}$  for NDR points and smaller  $E_{Gap}$  for resonance points.  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P and  $(1,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device equal to  $21.6 \times 10^{-2}$  eV and  $15.9 \times 10^{-2}$  eV as well as smaller  $E_{Gap}$  for  $(5,5)$ hybrid $\tau$ NR-P and  $(4,5)$ hybrid $\tau$ NR-P device equal to  $3.1 \times 10^{-2}$  eV and  $0.7 \times 10^{-2}$  eV, respectively. Therefore, we conclude that for higher  $W$ , the  $E_{gap}$  will be smaller, thus the material becomes more conductor.

#### 4. Conclusion

In summary, a new planar G allotrope composed of 4-5-6-8-10- C rings from  $Net-\tau$  structure was rotated from  $90^\circ$  and hydrogenated in the 5-rings edge. So, five  $(W=1$  to  $5, N=5)$ hybrid $\tau$ NR-P structures under  $W$  effect were obtained/relaxed by DFT/GGA-PBE/SZP presenting metallic behavior, energetic and structural stability when  $W$  increases, the  $E_{gap}$ ,  $E_{coh}$  and  $E_{Total}$  decreases and the material is more conductor, more energetically and structurally stable. IR spectra ( $A$  and  $T \times$  wavenumber) corroborate to dynamic stability due to there are no negative (imaginary) peaks and wavenumber. After, five devices were obtained by DFT/NEGF exhibiting FET behavior with two operational windows, but  $(W=1, 2, 4, N=5)$ hybrid $\tau$ NR-P presented NDR effect. The inflection points (NDR and resonance) were confirmed by  $F-N$  and  $M-L$  plots, FMOs and MPSH. The unique properties can be utilized to design advanced molecular electronic devices. So, our work provides a new way to design of hydrogenated high-order metallic C-ring devices for application in nanoelectronic.

#### CRediT authorship contribution statement

J.M. Duarte: Formal analysis. J.C.S. Santos: Formal analysis. D.F.S. Ferreira: Formal analysis. M.V.S. Paula: Formal analysis. E.A.V. Mota: Formal analysis. C.A.B. Silva: Writing – original draft. J. Del Nero: Supervision.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgments

C.A.B.S.Jr. thanks PROPESP/UFPA-PIBIC/CNPq (PRO6735-2023) and CNPq (405727/2021-6 and 304459/2022-4). J.D.N thanks CNPq (305064/2020-7). J.M.Duarte thanks CNPq (403998/2022-0).

#### Data availability

Data will be made available on request.

#### References

- [1] M. Ghosh, A. Bandyopadhyay, S. Chowdhury, D. Jana, Intriguing features of Dirac cones in phagraphene with site specific doping, Appl. Surf. Sci. 577 (2022) 151782.
- [2] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, Science 306 (2004) 666–669.
- [3] N. Yang, Q. Chen, Y. Xu, J. Luo, H. Yang, G. Jin, Strain-modulated electronic transport in two-dimensional carbon allotropes, AIP Adv. 12 (2022) 045102.
- [4] Z. Wang, X.-F. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, A.R. Oganov, Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted Dirac cones, Nano Lett. 15 (2015) 6182–6186.

- [5] X. Li, Q. Wang, P. Jena,  $\Psi$ -Graphene: a new metallic allotrope of planar carbon with potential applications as anode materials for lithium-ion batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (14) (2017) 3234–3241.
- [6] Z. Zhuo, X. Wu, J. Yang, Me-graphene: a graphene allotrope with near zero Poisson's ratio, sizeable band gap, and high carrier mobility, *Nanoscale* 12 (2020), 19359–1936.
- [7] S. Wang, B. Yang, H. Chen, E. Ruckenstein Popgraphene, A new 2d planar carbon allotrope composed of 5–8–5 carbon rings for high-performance lithium-ion battery anodes from bottom-up programming, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 6815–6821.
- [8] A. Hamzei, H. Hajiabadi, M.T. Rad, Wettability of net C, net W and net Y: a molecular dynamics simulation study, *RSC Adv.* 13 (2023) 2318–2328.
- [9] L.D. Kong, L. Zhong, C. Wu, X. Wang, Z. Yuan, X. Zheng, Y. Wang, QHOD-net: a new highly metallic two-dimensional carbon allotrope material, *Trans. Indian Inst. Met.* 76 (2023) 829–835.
- [10] X. Wang, Z. Feng, J. Rong, Y. Zhang, Y. Zhong, J. Feng, X. Yu, Z. Zhan, Planar net- $\tau$ : a new high-performance metallic carbon anode material for lithium-ion batteries, *Carbon* 142 (2019) 438–444.
- [11] Z. Tong, A. Pecchia, C.Y. Yam, T. Dumitrică, T. Frauenheim, Ultrahigh electron thermal conductivity in T-graphene, Biphenylene, and net-graphene, *Adv. Energy Mater.* 12 (2022) 2200657.
- [12] S. Wang, Y. Si, B. Yang, E. Ruckenstein, H. Chen, Two-dimensional carbon-based auxetic materials for broad-spectrum metal-ion battery anodes, *J. Phys. Chem. Lett.* 10 (2019) 3269–3275.
- [13] W.H. Zhao, F.Y. Li, H.X. Zhang, R.I. Eglitis, J. Wang, R. Jia, Doping at  $sp^3$ -site in Me-graphene (C568) for new anodes in rechargeable Li-ion battery, *Appl. Surf. Sci.* 607 (2023) 154895.
- [14] D. Ferguson, D.J. Searles, M. Hankel, Biphenylene and phagraphene as lithium ion battery anode materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (24) (2017) 20577–20584.
- [15] T.N. Heera, K.J. Prafulla, C. Brahmananda, High-capacity hydrogen storage in zirconium decorated psi-graphene: acumen from density functional theory and molecular dynamics simulations, *Int. J. Hydrogen Energy* 48 (96) (2023) 37860–37871.
- [16] V. Sharma, H.L. Kagdada, J. Wang, P.K. Jha, Hydrogen adsorption on pristine and platinum decorated graphene quantum dot: a first principle study, *Int. J. Hydrogen Energy* 45 (44) (2020) 23977–23987.
- [17] Q. Fan, L. Yan, M.W. Tripp, O. Krejci, S. Dimosthenous, S.R. Kachel, M. Chen, A. S. Foster, U. Koert, P. Liljerothand, J.M. Gottfried, Biphenylene network: a nonbenzenoid carbon allotrope, *Science* 372 (2021) 852–856.
- [18] F. Kang, L. Sun, W. Gao, Q. Sun, Wei Xu, On-surface synthesis of a carbon nanoribbon composed of 4–5–6–8-membered rings, *ACS Nano* 17 (9) (2023) 8717–8722.
- [19] A. Sharma, D. Bedi, S. Sharma, S. Ajori, Prediction of mechanical properties of phagraphene nanosheets and nanotubes: a molecular dynamics study, *Comput. Mater. Sci.* 233 (2024) 112770.
- [20] F.M. Vasconcelos, A.G.S. Filho, V. Meunier, E.C. Girão, Electronic properties of tetragraphene nanoribbons, *Phys. Rev. Mater.* 3 (2019) 066002.
- [21] S. Zhang, J. Zhou, Q. Wang, X. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena, Penta-graphene: a new carbon allotrope, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 112 (2015) 2372–2377.
- [22] H.-P. Boehm, R. Setton, E. Stumpp, Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds, *Pure Appl. Chem.* 66 (9) (1994) 1893–1901.
- [23] P.F. Yuan, Z.Q. Fan, Z.H. Zhang, Magneto-electronic properties and carrier mobility in phagraphene nanoribbons: a theoretical prediction, *Carbon* 124 (2017) 228–237.
- [24] D.R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattamaneni, B. Harack, M. Hilke, A. Horth, N. Majlis, M. Massicotte, L. Vandsburger, E. Whiteway, V. Yu, *ISRN Cond. Matt. Phys.* 2012 (2012) 1–56.
- [25] R.I. Eglitis, J. Kleperis, J. Purans, A.I. Popov, R. Jia, Ab initio calculations of  $\text{CaZrO}_3$  (011) surfaces: systematic trends in polar (011) surface calculations of  $\text{ABO}_3$  perovskites, *J. Mater. Sci.* 55 (2020) 203–217.
- [26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integration, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [27] C.A.B. Silva, S.M. Corrêa, J.C. da S. dos Santos, K.R. Nisioka, M. Moura-Moreira, Y.-P. Wang, J. Del Nero, H.-P. Cheng, Topological insulator-metal transition and molecular electronics device based on zigzag phagraphene nanoribbon, *J. Appl. Phys.* 124 (2018) 084303.
- [28] E.A.V. Mota, M. Moura-Moreira, M.R.S. Siqueira, C.A.B. da Silva, J. Del Nero, J. Stability, Edge passivation effect, electronic and transport properties of POPGraphene nanoribbons, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 2483–2490.
- [29] M.A. Nazir, A. Hassan, Y. Shen, Q. Wang, Research progress on penta-graphene and its related materials: properties and applications, *Nano Today* 44 (2022) 101501.
- [30] G.K.H. Madsen, Functional form of the generalized gradient approximation for exchange: the PBE  $\alpha$  functional, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 195108.
- [31] F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker, C. Riplinger, The ORCA quantum chemistry program package, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 224108.
- [32] C.A.B. Silva Jr., J.C.S. Santos, J. Del Nero, Tuning transport properties for 1D and 2D  $\psi$ -Graphene, *Mater. Lett.* 313 (2022) 131776.
- [33] A. Sampaio-Silva, D.F.S. Ferreira, C.A.B. Silva Jr., J. Del Nero, Hydrogenation, width and strain effect in Me-graphene devices, *Comput. Mater. Sci.* 210 (2022) 111456.
- [34] N. Papiro, N. Lorente, T. Frederiksen, A. García, M. Brandbyge, Improvements on non-equilibrium and transport Green function techniques: the next-generation transiesta, *Comput. Phys. Commun.* 212 (2017) 8–24.
- [35] E.A.V. Mota, C.A.B. da Silva Jr., J. Del Nero, Electronic and transport properties of new carbon nanoribbons with 5–8–5 carbon rings: tuning stability by the edge shape effect, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 24 (2022) 29966–29976.
- [36] J.C. da S. dos Santos, D.F.S. Ferreira, C.A.B. da Silva Jr., J. Del Nero, Transactions in electrical behavior of molecular devices based on 1-D and 2-D graphene-phagraphene-graphene hybrid heterojunctions, *Mater. Chem. Phys.* 23 (1) (2020) 123420.
- [37] E.A.V. Mota, C.A.B. da Silva Jr., J. Del Nero, Theoretical investigation of width effects in the electronic and transport properties of carbon nanoribbons with 5-8-5 carbon rings: a first-principles study, *J. Mater. Chem. C* 12 (2024) 1459–1473.
- [38] D.F.S. Ferreira, W.D. Oliveira, M.R.S. Siqueira, C.A.B. Silva Jr., J. Del Nero, Electronic confinement in  $\alpha$ -pho-graphene devices by hydrogenation and width effect consonance, *Mater. Lett.* 347 (2023) 134609.

# Referências Bibliográficas

- [1] Diane Dean. *Thomas Edison and the Development of Electricity*. Greenhaven Press, 2004.
- [2] W.F. Brinkman, D.E. Haggan, and W.W. Troutman. A history of the invention of the transistor and where it will lead us. *IEEE Journal of Solid-State Circuits*, 32(12):1858–1865, 1997.
- [3] H. Sadeghi. *Theory of electron and phonon transport in nano and molecular quantum devices: design strategies for molecular electronics and thermoelectricity*. Lancaster University (United Kingdom), 2016.
- [4] Juan Carlos Cuevas and Elke Scheer. *Molecular electronics: an introduction to theory and experiment*. World Scientific, 2010.
- [5] S. R. Forrest and M. E. Thompson. Introduction: organic electronics and optoelectronics. *Chemical Reviews*, 107:923–925, 2007.
- [6] P. M. Franco, J. L. Gázquez, P. W. Ayers, and A. Vela. Revisiting the definition of the electronic chemical potential, chemical hardness, and softness at finite temperatures. *Journal of Chemical Physics*, 143:1541031–1541039, 2015.
- [7] A. Hirohata, K. Yamada, Y. Nakatani, I. Prejbeanu, B. Diény, P. Pirro, and B. Hillebrands. Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509:166711, 2020.
- [8] M. Paulsson and S Datta. Thermoelectric effect in molecular electronics. *Physical Review B*, 67:2414031–2414034, 2003.
- [9] V. K. Joshi. Spintronics: A contemporary review of emerging electronics devices. *Engineering science and technology, an international journal*, 19:1503–1513, 2016.
- [10] J. Lehmann, A. Gaita-Arino, E. Coronado, and D. Loss. Quantum computing with molecular spin systems. *Journal of materials chemistry*, 19:1672–1677, 2009.

- [11] C Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones, and J. M. Tour. Erratum: “nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures”. *Applied Physics Letters*, 71:2857–2857, 1997.
- [12] H. Choi and C. C. M Mody. The long history of molecular electronics: Microelectronics origins of nanotechnology. *Social Studies of Science*, 39:11–50, 2009.
- [13] M. Ratner. A brief history of molecular electronics. *Nature nanotechnology*, 8:378–381, 2013.
- [14] A. Aviram and M. A. Ratner. Molecular rectifiers. *Chemical physics letters*, 29:277–283, 1974.
- [15] J. H. Ojeda, L. K. M. Piracón, Guerra J. A. P., and volume=10 pages=32127–32136 year=2020 Gómez, J. A. C. journal=RSC Advances. 1, 4-dithiolbenzene, 1, 4-dimethanediolbenzene and 4-thioacetylphenyl molecular systems: electronic devices with possible applications in molecular electronics.
- [16] J. C. Ellenbogen and J. C. Love. Architectures for molecular electronic computers. i. logic structures and an adder designed from molecular electronic diodes. *Proceedings of the IEEE*, 88:386–426, 2000.
- [17] D. R. Bowler. Atomic-scale nanowires: physical and electronic structure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16:721–754, 2004.
- [18] D. Xiang, X. Wang, C. Jia, T. Lee, and X Guo. Molecular-scale electronics: from concept to function. *Chemical reviews*, 116:4318–4440, 2016.
- [19] J. Del Nero, F. M. de Souza, and R. B. Capaz. Molecular electronics devices: a short review. *Journal of computational and theoretical nanoscience*, 7:503–516, 2010.
- [20] M. A Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278:252–254, 1997.
- [21] Thomas Ihn. *Semiconductor Nanostructures: Quantum states and electronic transport*. OUP Oxford, 2009.
- [22] Pallavi Jain, Chandrabhan Verma, Anirudh Pratap Singh Raman, Kamlesh Kumari, and Prashant Singh. *Biosensors Based on Graphene, Graphene Oxide and Graphynes for Early Detection of Cancer*. CRC Press, 2024.
- [23] Microsoft Azure Quantum, Morteza Aghaee, Alejandro Alcaraz Ramirez, Zulfi Alam, Rizwan Ali, Mariusz Andrzejczuk, Andrey Antipov, Mikhail Astafev, Amin Barzegar, Bela Bauer, et al. Interferometric single-shot parity measurement in inas-al hybrid devices. *Nature*, 638(8051):651–655, 2025.

- [24] Mingzhe Chen, Ursula Challita, Walid Saad, Changchuan Yin, and Mérouane Debbah. Machine learning for wireless networks with artificial intelligence: A tutorial on neural networks. *arXiv preprint arXiv:1710.02913*, 9, 2017.
- [25] Rodrigo M. S. de Oliveira, Nilton R. N. M. Rodrigues, and Victor Dmitriev. Fdtd formulation for graphene modeling based on piecewise linear recursive convolution and thin material sheets techniques. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 14:767–770, 2015.
- [26] E. A. V. Mota, A. F. G. Neto, F. C. Marques, G. V. S. Mota, M. G. Martins, F. L. P. Costa, R. S. Borges, and A. M. J. Neto. Time-dependent density functional theory analysis of triphenylamine-functionalized graphene doped with transition metals for photocatalytic hydrogen production. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 18:4987–4991, 2018.
- [27] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6:183–191, 2007.
- [28] A. Hirsch. The era of carbon allotropes. *Nature materials*, 9:868–871, 2010.
- [29] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O’Brien, R. F. Curl, and R. E. Smalley. C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene. *nature*, 318:162–163, 1985.
- [30] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16:578–580, 1977.
- [31] C. I. L. Justino, A. R. Gomes, A. C. Freitas, A. C. Duarte, and T. A. P. Rocha-Santos. Graphene based sensors and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 91:53–66, 2017.
- [32] Y. Lin, K. Jenkins, D. Farmer, A. Valdes-Garcia, P. Avouris, C. Sung, H. Chiu, and E. k. Bruce. Development of graphene fets for high frequency electronics. In *2009 IEEE International electron devices Meeting (IEDM)*, pages 1–4. IEEE, 2009.
- [33] S. Liu, G. and Ahsan, A. G. Khitun, R.K. Lake, and A. A. Balandin. Graphene-based non-boolean logic circuits. *Journal of Applied Physics*, 114:154310–154310, 2013.
- [34] Z. Wang, X. Zhou, X. Zhang, Q. Zhu, H. Dong, M. Zhao, and A. R. Oganov. Phagraphene: a low-energy graphene allotrope composed of 5–6–7 carbon rings with distorted dirac cones. *Nano letters*, 15:6182–6186, 2015.
- [35] O. V. Yazyev and Y. P. Chen. Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials. *Nature nanotechnology*, 9:755–767, 2014.
- [36] X-Q Liu, A. Ma, Y-N. Zhang, Z-J. Yi, R. I. Eglitis, I. Tapsoba, and R. Jia. Pan-c<sub>2(n+1)</sub>: A theoretical prediction for 2d carbon allotropes. *Inorganic Chemistry*, 0(0):null, 0.

- [37] W. Xiao, F. Zhihao, R. Ju, Yannan Z., Yi Zhong, F. Jing, Y. Xiaohua, and Z. Zhaolin. Planar net- $\tau$ : A new high-performance metallic carbon anode material for lithium-ion batteries. *Carbon*, 142:438–444, 2019.
- [38] C. A.B. da Silva, S. M. Córrea, J. C da S. dos Santos, K. R. Nisioka, M. Moura-Moreira, Y-P Wang, J Del Nero, and H-P Cheng. Topological insulator-metal transition and molecular electronics device based on zigzag phagraphene nanoribbon. *Journal of Applied Physics*, 124:0843031–08430314, 2018.
- [39] M. C Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64:1045–1096, 1992.
- [40] M. Brandbyge, J. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, and K. Stokbro. Density-functional method for nonequilibrium electron transport. *Physical Review B*, 65:1654011–16540117, 2002.
- [41] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, and P. Ordejon. Transiesta: a spice for molecular electronics. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1006:212–226, 2003.
- [42] J. M. Duarte, J. C. S. Santos, D. F. S. Ferreira, M.V.S. Paula, E. A. V. Mota, C. A. B. Silva, and J. D. Nero.
- [43] S. E. Thompson and S. Parthasarathy. Moore’s law: the future of si microelectronics. *Materials today*, 9:20–25, 2006.
- [44] Charlotte Froese Fischer. *Douglas Rayner Hartree: his life in science and computing*. World Scientific, 2003.
- [45] A. W. Oliveira, S. M. Correa, N. J. A. Rodrigues, G. P. Cavalcante, V. F. Aleixo, and .J Del. Nero. Characterization of a multiple molecular  $\pi$ -line field effect transistor. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16:7594–7598, 2016.
- [46] S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, X. Li, X. Zhang, and S. Li. *Ionic liquids: physicochemical properties*. Elsevier, 2009.
- [47] E. Gregoryanz, L. F. Lundegaard, M. I. McMahon, C. Guillaume, R. J. Nelmes, and M. Mezouar. Structural diversity of sodium. *Science*, 320:1054–1057, 2008.
- [48] Peter Atkins, Julio De Paula, and Ronald Friedman. *Quanta, matter, and change: a molecular approach to physical chemistry*. Oxford University Press, USA, 2009.
- [49] S. M Corrêa, D. F. S. Ferreira, M. R. S. Siqueira, J. C. Reis-Silva, J. F. P. Leal, C. A. B. da Silva, and J Del Nero. Investigation of electronic transport under mechanical strain in a molecular junction

- composed of a polyyne bridge connected to swent electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19:22078–22087, 2017.
- [50] Franco Cataldo. *Polyynes: synthesis, properties, and applications*. CRC Press, 2005.
- [51] Q. Wang, Ma-F. Ng, S-W. Yang, Y. Yang, and Y. Chen. The mechanism of single-walled carbon nanotube growth and chirality selection induced by carbon atom and dimer addition. *ACS nano*, 4:939–946, 2010.
- [52] J. C. Slater. The theory of complex spectra. *Physical Review*, 34:1293–1322., 1929.
- [53] D. S. Sholl and J. A. Steckel. *Density functional theory: a practical introduction*. John Wiley & Sons, 2022.
- [54] A. R. Leach. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education, 2001.
- [55] Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2020.
- [56] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136:B864–B870, 1964.
- [57] C. A. B. Silva, J. F. P. Leal, V. F. P. Aleixo, F. A. Pinheiro, and J. Del Nero. Electronic transport, transition-voltage spectroscopy, and the fano effect in single molecule junctions composed of a biphenyl molecule attached to metallic and semiconducting carbon nanotube electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16:19602–19607, 2014.
- [58] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140:A1133–A1138, 1965.
- [59] M. Di Ventra. *Electrical transport in nanoscale systems*. Cambridge university press, 2008.
- [60] A. Milani, M. Tommasini, V. Russo, A. L. Bassi, A. Lucotti, F. Cataldo, and C. S. Casari. Raman spectroscopy as a tool to investigate the structure and electronic properties of carbon-atom wires. *Beilstein journal of nanotechnology*, 6:480–491, 2015.
- [61] C. A. B. Silva, F. A. de Araújo Pinheiro, and J. D. Nero. Organic nano-devices composed by carbon nanotube/oligophenylenes/carbon nanotube junctions: transition-voltage spectroscopy, applications and chirality versus geometry. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16:9771–9778, 2016.
- [62] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Physical Review B*, 31:6207–6215, 1985.

- [63] S Datta. Exclusion principle and the landauer-büttiker formalism. *Physical Review B*, 45:1347–1362, 1992.
- [64] R. Landauer. Spatial variation of currents and fields due to localized scatterers in metallic conduction. *IBM Journal of Research and Development*, 32:306–316, 1988.
- [65] R. M. Hariharan and D. J. Thiruvadigal. Effect of anchoring atom and electrostatic gating on the electronic transport properties in single molecular electronic devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28:601–609, 2017.
- [66] E. A. V. Mota, C. A. B. da Silva, and J. Del Nero. Electronic and transport properties of new carbon nanoribbons with 5–8–5 carbon rings: tuning stability by the edge shape effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 24:29966–29976, 2022.
- [67] P. F Yuan, Z.Q. Fan, and Z. H. Zhang. Magneto-electronic properties and carrier mobility in phagraphene nanoribbons: A theoretical prediction. *Carbon*, 124:228–237, 2017.