5
Método das Funções de Green

Neste capítulo introduzimos o formalismo das funções de Green na forma que é usado na Mecânica Quântica e em particular na Teoria de Muitos Corpos. As Funções de Green fornecem um método eficaz para analisar a densidade local de estados, a condutância e outras propriedades relacionadas ao transporte dos sistemas moleculares. A investigação teórica de transporte de carga em sistemas de muitos corpos requer o uso de técnicas avançadas e poderosas em condições de lidar com as propriedades dinâmicas dos sistemas físicos. Assim o sistema será tratado usando-se o método das funções de Green fora de equilíbrio no formalismo de Keldysh, útil para estudar problemas de transporte elétrico.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

5.1.
Funções de Green e o Hamiltoniano

Sistemas moleculares são naturalmente descritos por Hamiltonianos de níveis discretos. Dita descrição pode ser feita pelo Hamiltoniano *tight-binding*, que foi proposto para descrever sistemas moleculares em que os estados eletrônicos localizados desempenham um papel essencial. Alem disso é amplamente utilizado como uma alternativa para o estudo das propriedades eletrônicas em sólidos, e como Hamiltoniano modelo em sistemas de muitos corpos e também como um método para calcular a estrutura eletrônica de moléculas em química quântica.

$$H = \sum_{m} \varepsilon_m |m\rangle\langle m| + \sum_{\langle m,n \rangle} t_{mn} |m\rangle\langle n| \tag{57}$$

o primeiro termo deste Hamiltoniano descreve o estado com energia ε_m e t_{mn} é um o elemento de matriz do potencial de salto (*hopping*) entre os estados $|m\rangle$ e

$|n\rangle$, que geralmente é considerado diferente de zero só para os sítios do vizinhos mais próximos. Desta forma:

$$H_{mn} = \begin{cases} \varepsilon_m, & m = n \\ t_{mn}, & m \neq n \end{cases} \tag{58}$$

Como já vimos no capítulo anterior os elementos que compõem a matriz deste Hamiltoniano são obtidos a partir do cálculo da teoria de Hückel simples com a parametrização de Streitwieser. Para estudar a dinâmica em um sistema descrito pelo Hamiltoniano em (57) definimos a função de Green G de uma partícula como:

$$G_{ij}(t,t') = -i\left\langle T\left\{ c_i^+(t)\, c_j(t') \right\}\right\rangle \tag{59}$$

onde $c_i^+(t)$ e $c_i(t)$ são os operadores de criação e destruição de um elétron no estado i no tempo t respectivamente. O símbolo T é o operador cronológico, que ordena os operadores de forma a que o tempo cresça da direita para a esquerda, assegurando assim que os operadores relativos a um tempo anterior sejam aplicados primeiro.

$$T\left\{c_i^+(t)c_j(t')\right\} = \begin{cases} c_i^+(t)c_j(t') & se\ \ t > t' \\ \eta c_j(t')c_i^+(t) & se\ \ t < t' \end{cases}$$

$$\eta = \begin{cases} 1 & para\ bosões \\ -1 & para\ fermiões \end{cases}$$

Esta definição do operador T é equivalente a

$$T\left\{c_i^+(t)\ c_j(t')\right\} = \theta(t-t')c_i^+(t)c_j(t') + \eta\theta(t'-t)c_j(t')c_i^+(t) \tag{60}$$

sendo θ a função Heavyside dada por:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

$$\theta(t) = \begin{cases} 1 & para \;\; t > 0 \\ 0 & para \;\; t < 0 \end{cases}$$

As funções de Green dada pela Eq. (59) são chamadas funções causais [72] e segundo a definição em (60) pode ser decomposta na soma das duas partes $G(t,t') = G_R(t,t') + G_A(t,t')$ chamadas respectivamente as funções de Green retardada e avançada.

Pode-se definir a função de Green para resolver a equação de Schrödinger unidimensional e independente do tempo $\hat{H}\psi = \varepsilon\psi$, onde é possível mostrar [71] que a função $G_{ij}(w)$, transformada de Fourier da $G_{ij}(t,t')$ é dada através da equação:

$$G_{ij}(w) = \left\langle i \left| (w - H)^{-1} \right| j \right\rangle \tag{61}$$

que pode ser reescrita como

$$G_{ij}(w) = \sum_{\lambda} \frac{a_\lambda(i) a_\lambda^*(j)}{w - \varepsilon_\lambda + i\eta} \tag{62}$$

onde a substituição de H por ε_λ é feita porque $H|\psi_\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\psi_\lambda\rangle$ e $a_\lambda(k)$ é o k-ésimo elemento no autovetor λ. Como pode ser visto, uma vez que H é Hermitiana e portanto ε_λ é real.

Normalmente uma energia complexa $z = w + i\eta$ é definida e usada para substituir w, onde η é um número positivo pequeno e infinitesimal colocado para que a função de Green seja analítica no semiplano superior. Assim a forma matricial da expressão (61) é:

$$\mathrm{G}(w) = \left((w + i\eta)\mathrm{I} - \mathrm{H}\right)^{-1} \tag{63}$$

onde **I** é a matriz identidade e **H** o Hamiltoniano do sistema.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

Devido aos pólos da função de Green em (62), a função $G_{ij}(w)$ possui um corte ao longo do eixo real. É possível definir duas novas funções de Green, as quais são as funções de Green retardada G_{ij}^{R} e avançada G_{ij}^{A}, definidas como:

$$G^{R} = \lim_{\eta \to 0^{+}} G(w + i\eta) \tag{64}$$

$$G^{A} = \lim_{\eta \to 0^{+}} G(w - i\eta) \tag{65}$$

que resultam ser as transformações de Fourier das funções definidas previamente. A função de Green retardada, $z = w + i\eta$, foi escolhida para ser usada nos cálculos restantes.

5.2. Calculo da Densidade de Estados

A Densidade de Estados (DOS) é definida como o número de estados do sistema para um determinado valor de energia. A densidade de estados local (LDOS) é a densidade de estados projetada sobre um sítio do sistema. É uma propriedade fundamental de um sistema quântico e as suas propriedades podem ser estudadas a partir dela. Para determinar a LDOS, a densidade de estados é medida individualmente em cada sítio i da rede e é determinada tomando-se a parte imaginaria da função de Green retardada desse sitio.

$$\rho_{i}(w) = \frac{-1}{\pi} \mathrm{Im}(G_{ii}^{R}) \tag{66}$$

A densidade de estados $\rho(w)$ vem dada por $\sum_{n} \delta(w - \varepsilon_{n})$, onde ε_{n} é um autovalor (auto-energia) do Hamiltoniano. A DOS, então, é o produto desta densidade por nível de energia e a correspondente probabilidade da função de onda, $\left|\psi(r)^{2}\right|$:

$$\rho(r) = \sum_{n} \delta(w - \varepsilon_{n}) \left|\psi(r)^{2}\right| \tag{67}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

Para vincular esta função de Green, devemos retornar ao formalismo da função de Green original. Com uso da função de Green retardada e da seguinte identidade:

$$\lim_{y\to 0^+} \frac{1}{x \pm iy} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \tag{68}$$

Pode-se reformular a função de Green retardada. Definindo $x = w - \varepsilon_n$ e $y = \eta$ (uma vez que $\frac{1}{z-\varepsilon_n} = \frac{1}{w-\varepsilon_n+i\eta}$) chega-se a:

$$G_{ij}^{R}(w) = P\sum_n \frac{\psi_\lambda(i)\psi_\lambda^*(j)}{w-\varepsilon_n} - i\pi\sum_n \delta(w-\varepsilon_n)\psi_\lambda(i)\psi_\lambda^*(j) \tag{69}$$

e, portanto:

$$\rho(r) = \frac{-1}{\pi}\,\mathrm{Im}\left(G_{ii}^{R}(w)\right) \tag{70}$$

Isso demonstra a ligação muito estreita entre as funções de Green e DOS. Ao calcular a função de Green em cada $\psi_{i,j}$ na rede, a densidade de estados é encontrada.

5.3. Funções de Green de Não-Equilíbrio: Condutância

O sistema será tratado usando-se o método de funções de Green de não-equilíbrio (FGNE), também chamado formalismo de Keldysh [54, 55]. Vamos considerar as matrizes das funções de Green para lidar com alguns aspectos fundamentais de transporte de carga, através de sistemas de níveis discretos, concentrando-se principalmente na aplicação para o modelo do Hamiltoniano das ligações fortes (*tight-binding*). Para estudar o transporte de carga primeiro vamos definir a expressão para a corrente como:

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

$$J_{1,2} = 2et_{12}h^{-1}\int_{-\infty}^{\infty}\left(G_{1,2}^{-+}(w) - G_{2,1}^{-+}(w)\right)dw \tag{71}$$

Considerando o sistema da figura 13, onde os dois sítios adjacentes são conectados através do elemento de matriz t_{12} e $G_{1,2}^{-+}(w)$ é a função de Green fora de equilíbrio no formalismo de Keldysh que determina a probabilidade de um elétron com energia w saltar do sítio 1 ao sítio 2, e pode ser definida como $G_{ij}^{-+}(w) = -i\left\langle\left\{ c_i^{+}(t)\, c_j(t')\right\}\right\rangle_W$

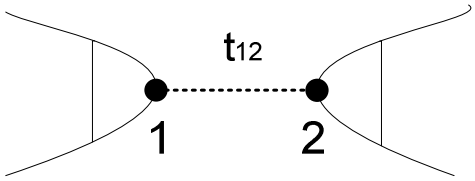

Figura 13. Sistema considerado onde os dois sítios adjacentes são conectados pelo elemento de matriz t_{12}

A função de Green se escreve usando as seguintes relações

$$\begin{aligned}\hat{G}^{-+}(w) &= \hat{g}^{-+} + \hat{g}^{-+}\hat{t}\hat{G}^{a} + \hat{g}^{r}\hat{t}\hat{G}^{-+}\\ \hat{G}^{-+}(w) &= \hat{g}^{-+} + \hat{G}^{-+}\hat{t}\hat{g}^{a} + \hat{G}^{r}\hat{t}\hat{g}^{-+}\end{aligned} \tag{72}$$

com $\hat{t} = \begin{bmatrix} 0 & t_{12} \\ t_{21} & 0 \end{bmatrix}$, $t_{21} = t_{12}^{t}$, de onde se obtêm para o caso da figura 13 os resultados

$$\begin{aligned}G_{1,2}^{-+}(w) &= g_1^{-+}t_{12}G_{22}^{a} + g_1^{r}t_{12}G_{22}^{-+}\\ G_{2,1}^{-+}(w) &= G_{22}^{-+}g_1^{a}t_{21} + G_{22}^{r}t_{21}g_1^{-+}\end{aligned} \tag{73}$$

onde

$$\begin{aligned}G_{1,2}^{-+}(w) - G_{2,1}^{-+}(w) &= \left(g_1^{-+}\left(G_{22}^{a} - G_{22}^{r}\right) + G_{22}^{-+}\left(g_1^{r} - g_1^{a}\right)\right)t\\ &= t\,g_1^{-+}\left(G_{22}^{-+} - G_{22}^{+-}\right) + tG_{22}^{-+}\left(g_1^{+-} - g_1^{-+}\right)\\ &= \left(G_{22}^{-+}g_1^{+-} - g_1^{-+}G_{22}^{+-}\right)t\end{aligned} \tag{74}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

Substituindo na equação (71), obtemos

$$J_{1,2} = 2eh^{-1}t_{12}^2\int_{-\infty}^{\infty}\left(g_1^{+-}G_{22}^{-+} - G_{22}^{+-}g_1^{-+}\right)dw \tag{75}$$

A equação (72) pode-se rescrever adoptando-se outra partição de ordem zero para o sistema

$$\hat{G}^{-+} = \left(1+\hat{G}^r\hat{t}\right)\hat{g}^{-+}\left(I+\hat{t}\hat{G}^a\right) \tag{76}$$

onde I é matriz identidade.

$$G_{22}^{\mp\pm} = G_{22}^r t_{21} g_1^{\mp\pm} t_{12} G_{22}^a + G_{2,N-1}^r t_{N-1,N} g_N^{\mp\pm} t G_{N-1,2}^a \tag{77}$$

$$\begin{aligned} g_1^{-+}G_{22}^{+-} &= t^2\left|G_{2N-1}\right|^2 g_1^{-+}g_N^{+-} \\ g_1^{+-}G_{22}^{-+} &= t^2\left|G_{2N-1}\right|^2 g_1^{+-}g_N^{-+} \end{aligned} \tag{78}$$

considerando-se o N como o sitio final 2

$$J_{1,2} = 2eh^{-1}t^4\int_{-\infty}^{\infty}\left|G_{21}\right|^2\left(g_2^{+-}g_1^{-+} - g_1^{+-}g_2^{-+}\right)dw \tag{79}$$

Considerando-se a distribuição Fermi-Dirac, que no caso de baixas temperaturas pode ser aproximada por uma função degrau $f_i(E)\approx\Theta(\mu_i - E)$, como é mostrada na figura 14, a integral resultante deve ser feita sendo como de Fermi E_F para limites dos níveis de Fermi dos reservatórios aos quais o sistema esta conectado (E_{FR}, E_{FL}), cuja diferencia é igual ao potencial aplicado $V = (\mu_1 - \mu_2)/e$. Nestes limites a integral em (79) deve ser avaliada para obter a corrente circulando ao longo do sistema. Desta forma obtemos as seguintes expressões

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

$$g_{ii}^{+-} = -2\pi i\rho_{ii}(w)(1-f_L(w))$$
$$g_{ii}^{-+} = 2\pi i\rho_{ii}(w)(f_L(w)) \tag{80}$$

$$g_{ff}^{+-} = -2\pi i\rho_{ff}(w)(1-f_R(w))$$
$$g_{ff}^{-+} = 2\pi i\rho_{ff}(w)(f_R(w)) \tag{81}$$

$$G_{fi}^{-+} = -2\pi i\{\rho_{ff}(w)f_R(w)g_{ii}^a + \rho_{ii}f_L(w)g_{ff}^r\}\frac{t}{\left|1-g_{ii}^a g_{ii}^a t^2\right|^2}$$

$$G_{fi}^{+-} = -2\pi i\{\rho_{ff}(w)(1-f_R(w))g_{ii}^a + \rho_{ii}(1-f_L(w))g_{ff}^r\}\frac{t}{\left|1-g_{ii}^a g_{ii}^a t^2\right|^2} \tag{82}$$

onde $\rho_{ii}(w) = \mathrm{Im}[g_{ii}(w)]$ é a densidade de estados local. $f_L(w)$ e $f_R(w)$ são as funções de Fermi da esquerda e direita respectivamente.

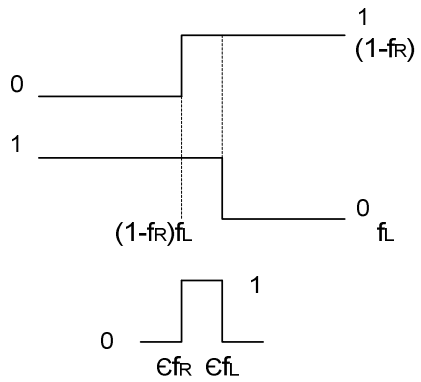

Figura 14. Função degrau usada na distribuição Fermi – Dirac.

Assim podemos escrever as seguintes equações

$$G_{22} = \frac{g_{22}}{1-g_{11}g_{22}t_{12}^2},\ G_{11} = \frac{g_{11}}{1-g_{11}g_{22}t_{12}^2} \tag{83}$$

$$G_{12} = \frac{g_{11}t g_{22}}{1-g_{11}g_{22}t_{12}^2} \tag{84}$$

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

Usando as relações dadas e substituindo em (79) se obtêm a condutância σ.

$$J = 2eh^{-1}t_{12}^4 \int_{Ef_R}^{Ef_L} \rho_1(w)\rho_2(w)\left|G_{12}^{(w)}\right|^2$$

$$J = 2eh^{-1}t_{12}^4 \rho_1(E_f)\rho_2(E_f)\left|G_{12}^{(E_f)}\right|^2 \Delta V$$

$$\sigma(\varepsilon_f) = \frac{J}{\Delta V} = 2e^2h^{-1}t_{12}^4 \rho_1(E_f)\rho_2(E_f)\left|G_{12}^{(E_f)}\right|^2 \qquad (85)$$

onde $\Delta V = Ef_R - Ef_L$ é dado em eV (elétrons - vóltios) e a unidade quântica da condutância é $2e^2/h = 77.5\times10^{-6}\,\Omega^{-1}$ ou S (Siemens). Para obter a condutância, precisamos tomar a média espacial sobre todas as configurações possíveis de cadeias da polianilina como é mostrada na figura 15. Se toma certa quantidade de amostras onde cada uma dela é uma cadeia de polianilina de 200 unidades formada aleatoriamente de unidades oxidadas, reduzidas e também cadeias considerando-se a formação de polarons e bipolarons. Assim aplicando as Funções de Green no ultimo sitio de cada cadeia formada, que neste caso é o sitio do Carbono do anel benzeno e o primeiro sitio das restantes formações de cadeia da PAN ($-NH-, -N=$ ou $-\oplus NH=$) se calcula a média da densidade de estados local para cada sítio mencionado, logo conectando cada sistema formado através do parâmetro da integral de *hopping* t_{12}, se calcula a media da corrente que passa a traves dos sítios 1 e 2 de onde é possível obter a condutância.

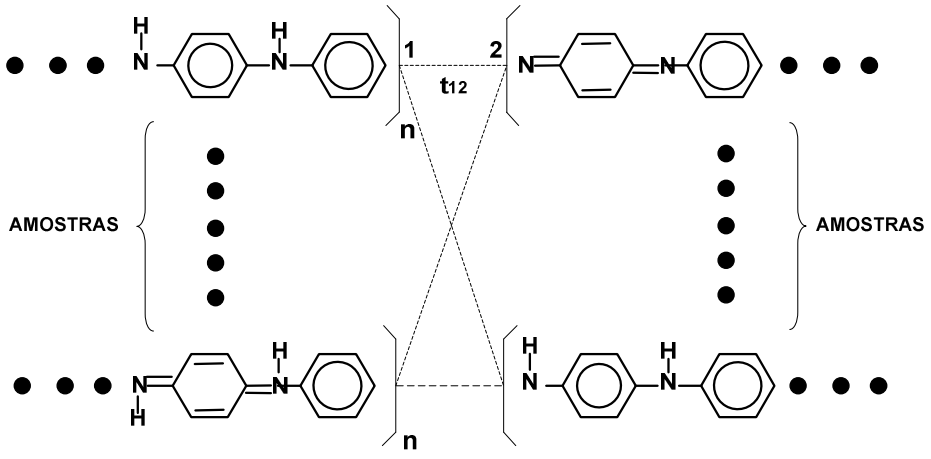

Figura 15. Ilustração esquemática das configurações da PAN tomadas para um número finito de amostras conectando-se cada uma delas com todas as amostras geradas, calculando-se desta forma a meia da LDOS e da condutância.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

5.4. Procedimento computacional

As expressões descritas na seção anterior permitem determinar as quantidades físicas de interesse que caracterizam o transporte eletrônico. O procedimento usado esta ilustrado na figura 16, onde o procedimento geral para calcular estas grandezas consiste primeiramente em especificar os parâmetros fixos para a formação do sistema polimérico como: o tamanho da cadeia = 100, considerando que cada configuração usada na conformação da cadeia inclui dois monómeros. O número de amostras foi fixado em 50, conectando-se cada amostra individual com todas formando cadeias de tamanho final 200, obtendo assim um total de 50x50 configurações de cadeias de PAN que serão considerados na hora de fazer a media das grandezas a calcular.

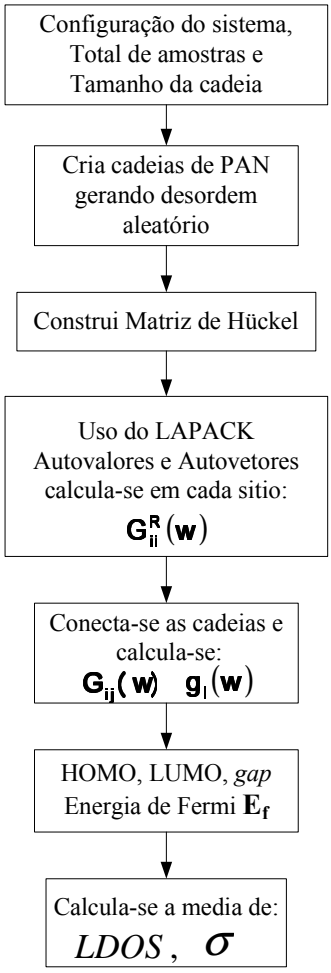

Figura 16. Diagrama mostrando o algoritmo utilizado na implementação do cálculo das quantidades físicas usadas para caracterizar o transporte eletrônico no sistema.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB

Os parâmetros de *hopping* t_{if} entre os sítios final e inicial de cada amostra são considerados também fixos dentro do procedimento. O uso da biblioteca *LAPACK* [56] nos permitiu obter todos os autovalores e autovetores da matriz formada, assim com as energias calculadas para nosso sistema discreto se preenche cada uma delas, desde a energia mais baixa, com dois elétrons (*spins* opostos) até completar o número total de elétrons π do sistema total formado. Desta forma obtemos o HOMO, LUMO e *gap* respectivo. Considerando que o HOMO é o último nível ocupado de mais alta energia, o qual será o valor da energia de Fermi E_f, quando é localizada dentro de uma região de estados espacialmente estendidos onde a condutância é finita. A LDOS também é calculada para cada sítio especificado. O intervalo para a energia w usado para o cálculo da função de Green $G_{ij}^{R}(w)$ varia de -3 – 3eV com um $\Delta w = 5\times10^{-4}$ e com parâmetro $\eta = 10^{-2}$.

PUC-Rio - Certificação Digital Nº 0912923/CB